

Magnetisierungsexperimente an nanoskaligen Ferromagneten

– Rolle der Wechselwirkung und Anisotropie –

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina

zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von

Oliver Michele

aus Unna

1. Referent:	Prof. Dr. J. Hesse
2. Referent:	PD. Dr. A. Hütten
eingereicht am:	12.08.2004
mündliche Prüfung (Disputation) am:	11.10.2004
Druckjahr:	2004

VORABVERÖFFENTLICHUNGEN DER DISSERTATION

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Betreuer der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen:

- O. MICHELE, J. HESSE, H. BREMERS, K. WOJCZYKOWSKI, P. JUTZI, D. SUDFELD, I. ENNEN, A. HÜTTEN, G. REISS
Demagnetization measurements on frozen ferrofluids
eingereicht bei: phys. stat. sol. (c) (2004)
- O. MICHELE, J. HESSE, H. BREMERS, D.-L. PENG, K. SUMIYAMA, T. HIHARA, S. YAMAMURO
Initial magnetisation analysis on iron cluster assemblies
eingereicht bei: phys. stat. sol. (c) (2004)
- O. MICHELE, J. HESSE, H. BREMERS, E. K. POLYCHRONIADIS, K. G. EFTHIMIADIS, H. AHLERS
Magnetization experiments on frozen ferrofluids
J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) 427–443
- J. HESSE, S. PÜTTER, O. MICHELE, H. BREMERS, O. HUPE, H. HARTUNG UND M. EICHLER
Probing Magnetism of Nanosized Single Domain Particle Systems
phys. stat. sol. (a) 189 2 (2002) 481-494

Tagungsbeiträge:

- O. MICHELE, J. HESSE, H. BREMERS, K. WOJCZYKOWSKI, P. JUTZI, D. SUDFELD, I. ENNEN, A. HÜTTEN, G. REISS
Demagnetization measurements on frozen ferrofluids
Second Seeheim Conference on Magnetism, Seeheim 2004
- O. MICHELE, J. HESSE, H. BREMERS, D.-L. PENG, K. SUMIYAMA, T. HIHARA, S. YAMAMURO
Initial magnetisation analysis on iron cluster assemblies
Second Seeheim Conference on Magnetism, Seeheim 2004
- I. ENNEN, D. SUDFELD, A. HÜTTEN, G. REISS, K. WOJCZYKOWSKI, P. JUTZI, O. MICHELE, H. BREMERS, J. HESSE *Magnetic properties of cobalt nanoparticles from ferrofluidic to the monolayer state* 7th International Conference on Nanostructured Materials, Wiesbaden Juni 2004
- H. BREMERS, J. HESSE, O. HUPE, C. HOFMEISTER, O. MICHELE
Magnetization of a two phase nano-amorphous ferromagnet
Verhandl. DPG (VI) **39** (2004) 305 (MA 13.74)

- O. MICHELE, J. HESSE, H. BREMERS, E. K. POLYCHRONIADIS UND K. G. EFTHIMIADIS, H. AHLERS
Magnetization experiments on frozen ferrofluids
Verhandl. DPG (VI) **39** (2004) 305 (MA 13.79)
- O. MICHELE, J. HESSE, H. BREMERS, D. L. PENG, K. SUMIYAMA, T. HIHARA, S. YAMAMURO, H. AHLERS, K. WEYAND
Magnetic characterization of monodispersed and oxide-coated Fe cluster assemblies
Verhandl. DPG (VI) **39** (2004) 305 (MA 13.80)
- D. SUDFELD, I. ENNEN, A. HÜTTEN, G. REISS, K. WOJCZYKOWSKI, P. JUTZI, O. MICHELE, H. BREMERS, J. HESSE
Selbstorganisation von Kobaltpartikeln in Lösung und auf Substraten
Verhandl. DPG (VI) **39** (2004) 305 (MA 13.78)
- K. G. EFTHIMIADIS, S. MAKRIDIS AND S. C. CHADJIVASILIOU, O. MICHELE, A. K. SIANO, G. LITSARDAKIS UND J. HESSE
On the crystal and magnetic structure of Y-Nd-Fe-Nb alloys
19th Panhellenic Conference in Solid State Physics,
Griechenland 2003
- O. MICHELE, H. BREMERS, J. HESSE, H. AHLERS, K. WEYAND, E. K. POLYCHRONIADIS, K. G. EFTHIMIADIS, K. SUMIYAMA UND D. L. PENG
Magnetisierungsmessungen an Ferrofluiden und Eisennanoteilchen zur Bestimmung von Teilchengrößen mittels thermischer Suszeptibilität
Verhandl. DPG (VI) **38** (2003) 305 (MA 14.85)
- O. HUPE, C. E. HOFMEISTER, H. BREMERS, O. MICHELE, J. HESSE
Ein Modell zur Nanoteilchen-Wechselwirkung in stark polarisierbarer amorpher Matrix
Verhandl. DPG (VI) **38** (2003) 305 (MA 14.86)
- O. HUPE, C.E. HOFMEISTER, D. MIENERT, O. MICHELE, H. BREMERS UND J. HESSE
Super-Paramagnetismus und Super-Ferromagnetismus in nanostrukturierten Fe-Cu-Nb-B Legierungen
Verhandl. DPG (VI) **37** (2002) 237 (MA 10.72)
- O. MICHELE, H. BREMERS, J. HESSE, H. AHLERS, K. WEYAND, E. K. POLYCHRONIADIS UND K. G. EFTHIMIADIS
Nichtgleichgewichtszustände in eingefrorenen Ferrofluiden: Verbindung von Dynamik und Langevin-Verhalten
Verhandl. DPG (VI) **37** (2002) 237 (MA 10.74)
- J. HESSE, S. PÜTTER, O. MICHELE, H. BREMERS, O. HUPE, H. HARTUNG UND M. EICHLER
Probing Magnetism of Nanosized Single Domain Particle Systems
First Seeheim Conference on Magnetism, Seeheim 2001
- O. HUPE, C.E. HOFMEISTER, H. BREMERS, O. MICHELE, J. HESSE, A.M. AFANAS'EV UND M.A. CHUEV

Untersuchungen zur ferromagnetischen Kopplung von Nano-Körnern in einer paramagnetischen Matrix

Verhandl. DPG (VI) **36** (2001) 265 (AM 9.94)

- O. MICHELE, O. HUPE, H. BREMERS, J. HESSE, H. AHLERS UND K. WEYAND
Magnetisierungsmessungen an Systemen kleiner Teilchen zur „Entkopplung“ der Wechselwirkungs- und Anisotropie-Einflüsse
Verhandl. DPG (VI) **36** (2001) 264 (AM 9.93)
- H. BREMERS, O. HUPE, O. MICHELE UND J. HESSE
Bestimmung der Größenverteilung magnetischer Momente von Eindomänenteilchen aus Suszeptibilitätsmessungen im quasiparamagnetischen Zustand
Verhandl. DPG (VI) **35** (2000) 618 (AM 13.78)

DANKE !

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

- Allen Mitarbeitern des Instituts für Metallphysik und Nukleare Festkörperphysik gilt mein Dank für die stets freundliche und produktive Arbeitsatmosphäre. Allen voran sei der Geschäftsführende Leiter Prof. Dr. J. Hesse genannt, der mich für die Anfertigung der Staatsexamensarbeit in seine Arbeitsgruppe aufgenommen hat und den ich jetzt meinen „Doktorvater“ nennen darf. Seine Hinweise und die Diskussionen mit ihm waren stets hilfreich und förderlich für die Entstehung dieser Arbeit. Namentlich seien weiterhin Herr Prof. Dr. H. Neuhäuser und Herr Prof. Dr. F. Litterst genannt, die als Vertreter der Metallphysik beziehungsweise der „Molekularen Magnete“ noch andere Aspekte in „meinem Gebiet“ beleuchtet haben. Dipl.-Phys. H. Dierke sei gedankt für die Elektronenmikroskopie-Untersuchungen. Allen Doktoranden des Instituts gilt mein Dank für die Entlastung in der letzten Phase dieser Arbeit.
- Prof. Dr. A. Hütten und seiner AG in Bielefeld, namentlich D. Sudfeld, I. Ennen und K. Wojcowski sei gedankt. Herrn Prof. Dr. Hütten danke ich auch für die bereitwillige Übernahme des Korreferats und der damit verbundenen Arbeit.
Die in Bielefeld hergestellten Ferrofluide zeigten die besten Eigenschaften der in dieser Arbeit behandelten Proben. Aber leider kam die Kooperation erst zum Ende meiner Zeit zu Stande, sodass keine Verdünnungsreihe dieser Ferrofluide mehr gemessen werden konnte.
- Dem Ostfriesen Dr. Heiko Bremers, der für mich in den letzten zwei Jahren am IMNF die erste Anlaufstelle bei den praktischen und theoretischen Problemen war. Gemeinsam haben wir bei dem einen oder anderen Liter Tee viele Probleme diskutiert und seiner Hartnäckigkeit sind viele Lösungsansätze zu verdanken.
- Dr. Oliver Hupe dafür, dass er mich motiviert hat, nach der Examensarbeit doch noch am Institut zu bleiben. Seine Zielstrebigkeit war Ansporn und Vorbild zugleich. Beim Korrekturlesen war er mit Feuer und Flamme bei der Sache, und wer von Oliver Hupe schon mal eine dreifarbige Korrektur bekommen hat, der weiß, wovon ich rede.
- Was wäre diese Arbeit ohne die Arbeitsgruppe 2.51 „Magnetische Größen“ der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig? Den Herren Dr. J. Sievert und Dr. K. Weyand sei für die Bereitschaft gedankt, eine Kooperation mit unserem Institut zu fördern. Besonders Herrn Dipl.-Phys. H. Ahlers möchte ich für die vielen Hilfen und Diskussionen am Magnetometer danken. Seiner steten Bereitschaft zur Hilfe bei dem Betrieb des Magnetometers sind die vielen vorgestellten Messungen zu verdanken.
- Desweiteren habe ich von der internationalen Kooperation mit der Aristotele University, Thessaloniki profitiert. Prof. Dr. K. G. Efthimiadis und Prof. Dr. E. K. Polychroniadis haben viele der hier vorgestellten TEM-Bilder aufgenommen und die Teilchengrößenanalyse vorgenommen. Ohne ihre Hilfe auf dem Gebiet der Bildanalyse wäre eine Auswertung für mich schwierig und sehr zeitaufwändig geworden.

- Ein Experimental-Physiker ohne Proben – das ist wie ein Fisch auf dem Trockenen. Die AG von Prof. Sumiyama am Nagoya Institute of Science and Technology, Japan hat für uns Proben hergestellt, die einen neuen Einblick in das Verhalten von Nano-Teilchen gegeben haben. Dafür gebührt mein Dank Prof. K. Sumiyama, D. L. Peng, T. Hihara und S. Yamamuro.
- Der Werkstatt unter der Leitung von Meister A. Ellermann für die prompte Anfertigung der komplizierten Probenhalter. Die Arbeitsfreudigkeit unserer Werkstatt beim Aufbau einer neuen Apparatur hat Meister Ellermann wohl selbst am besten auf den Punkt gebracht: „Wir sind zu jeder Schandtat bereit.“
- Dipl.-Phys. J. Kreitlow für die „entzückenden & unvergesslichen Abende“ und Nächte am Institut.
- Und schließlich gebührt mein Dank den Sekretärinnen, zuerst Frau Karin Wächter dann Frau Manuela Bosse, die geholfen haben, die vielen kleinen oder auch größeren bürokratischen Hürden des Alltags im öffentlichen Dienst zu bewältigen. Insbesondere bei der Organisation und Einteilung der Hilfskräfte war Frau Bosse eine große Hilfe.
- Meinen Eltern und meinem Bruder Volker für die immerwährende Unterstützung, Anteilnahme und letztlich auch Hilfe bei meiner Arbeit. Meinem Vater danke ich für die stetigen Hinweise auf die rheologisch interessanten Eigenschaften von Ferrofluiden. Dies hat mir geholfen, nicht den Blick für das Wesentliche zu verlieren, während ich mich in die Grundlagenforschung eingegraben habe.
- Meiner Verlobten Melanie Backhaus – dafür, dass sie mich auch in der Zeit des Zusammenschreibens ertragen hat und mir mit ihrem Beispiel den Mut gegeben hat, diese Arbeit zu einem erfolgreichen Ende zu bringen.

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation, Einleitung & Zusammenfassung	5
2	Proben	9
2.1	Ferrofluide der Mediport Kardiotechnik GmbH	10
2.2	Ferrofluide der AG Prof. Hütten (Universität Bielefeld)	11
2.3	Nano-Ni-Teilchen in Al_2O_3 -Keramiken AG Prof. Veith (Universität des Saarlandes)	12
2.4	Fe-cluster der AG Prof. Sumiyama (Nagoya Institute of Technology, Japan)	12
2.5	Pd881 – Palladium-Kalibrierprobe	14
3	Grundlagen des Magnetismus	15
3.1	Die Magnetisierung	15
3.2	Atomarer Diamagnetismus	15
3.3	Atomarer Paramagnetismus	16
3.4	Superparamagnetismus	17
3.5	Die (Labor)-Suszeptibilität	18
3.6	Maximum der Suszeptibilität für den idealen Superparamagneten	18
3.6.1	Die magnetische Suszeptibilität	18
3.6.2	Die thermische Suszeptibilität	19
3.7	Erweiterung der Langevin-Funktion um ein Störfeld	20
3.8	Erweiterung der Langevin-Funktion um einen Anisotropie-Term	21
3.9	Ferromagnetismus – die Weiss'sche Molekularfeld-Theorie	21
3.10	Magnetische Anisotropie	22
3.10.1	Kristallanisotropie	23
3.10.2	Formanisotropie	23
3.10.3	Oberflächenanisotropie	24
3.11	Eindomänenteilchen	24
3.12	Ummagnetisierungsprozesse in Einbereichsteilchen	25
3.13	Relaxation	26
3.13.1	Néelsche Relaxation	26
3.13.2	Brownsche Relaxation	26
3.14	Blocking-Verhalten	27
3.15	Spin-Glas-Effekte	28
3.16	Einfluss der Messdauer auf die Ergebnisse	28
3.17	Exchange-bias-Effekt	28
3.18	Entmagnetisierender Faktor	29
3.19	Die bei Magnetisierungsmessungen verwendeten Prozeduren	30
3.19.1	Verschiedene LTMS	30
3.19.2	Einfluss der Messprozeduren auf die Wechselwirkung	32

4	Stoner und Wohlfarth	35
4.1	Schaltfeldbestimmung im Stoner-Wohlfarth-Bild	36
4.2	Bestimmung der switching-field-distribution (SFD)	36
4.3	Thamm-Hesse-Plot	38
4.4	Entmagnetisierung	39
4.5	Magnetisierungsabfall nach ZFC/PHFC	39
4.6	Modell für die Magnetisierung von ferromagnetischen Nano-Teilchen	41
4.6.1	Vektormodell für die feldabhängige Magnetisierung – geblockte Teilchen .	41
4.6.2	Erweiterung des Vektormodells um einen Anteil fluktuierender Magneti- sierung	44
4.6.3	Gemeinsames Modell aus Vektormodell und Langevin-Anteil	45
4.6.4	Vergleich der Stoner-Wohlfarth-Beschreibung mit der neu vorgestellten Funktion	46
5	Numerische Methoden zur Bestimmung von $M(T)$	49
5.1	Zwei-Niveau-Relaxation: $M(T)$	49
5.1.1	Mathematische Formulierung	50
5.1.2	Erweiterung um einen Wechselwirkungsterm	53
5.1.3	Auswertung von Simulationsergebnissen	54
5.1.4	Abschließende Diskussion zur Zwei-Niveau-Relaxation	57
5.2	Monte-Carlo-Simulation	60
5.2.1	Das zu simulierende System	60
5.2.2	Theorie zur verwendeten Monte-Carlo-Simulation	60
6	Verwendete Messapparaturen	65
6.1	SQUID	65
6.1.1	Auswerteprogramm	68
6.1.2	Untergrundkorrektur	69
6.1.3	Fehlerquellen	69
6.1.4	Relaxationseffekte im supraleitenden Magneten	70
6.2	TEM	71
7	Transmissionselektronenmikroskopie	73
7.1	Analyse der Teilchengröße für verschiedene Ferrofluidproben	73
7.1.1	Ferrofluid B3	73
7.1.2	Ferrofluid NC75-ODCB (Bielefeld)	75
7.2	Fe-cluster#1 bis Fe-cluster#4	75
8	Auswertung der Experimente	77
8.1	Auswertung: Ferrofluide	77
8.1.1	Ferrofluid NC75-ODCB (AG Prof. A. Hütten, Bielefeld)	77
8.1.2	Ferrofluid B3 (Berlin Heart AG)	90
8.1.3	Zusammenfassung und Diskussion der Monte-Carlo-Simulations-Ergebnisse	101
8.2	Auswertung: Gasphasenkondensierte Nano-Partikel	108
8.2.1	Fe-cluster#3	108
8.2.2	Fe-cluster#1	113
A	Literaturverzeichnis	116

B	Weitere Messungen	123
B.1	Nickel-Proben	123
B.2	Ferrofluid-Probe B3	126
C	Simulationen	133
C.1	Exchange-bias-Effekt	133
C.2	Dipolfeld-Abschätzung von benachbarten kleinen Teilchen	134
D	Verwendete Fitprozeduren: Die Tichonov-Regularisierungs-Methode	137
E	Symbole & Daten	141
E.1	Lateinische Symbole	141
E.2	Griechische Symbole	142
E.3	Abkürzungen	143
E.4	Daten, Werte & Umrechnungsfaktoren	144
F	Zeichnungen	147
G	Abbildungsverzeichnis	148
H	Index	152

1 Motivation, Einleitung & Zusammenfassung

Die elementaren Eigenschaften von Festkörpern verändern sich, wenn die Körpergrößen in den Nanometerbereich verkleinert werden. Dies liegt einerseits am Verhältnis der Anzahl der Oberflächenatome zu den Volumenatomen, die das gegenüber den Volumenatomen geänderte Verhalten bestimmen. Andererseits können in Nano-Teilchen andere Strukturen erwartet werden als im Volumenmaterial. Diese Effekte haben zu vermehrten Aktivitäten im Bereich der Grundlagenforschung, Industrie und letztlich zu interessanten Entwicklungen im Bereich neuer Materialien geführt, die zunehmend in das tägliche Leben einfließen.

Ziel dieser Arbeit ist die *magnetische* Charakterisierung von Systemen aus Nano-Teilchen bestehend aus *ferromagnetischen* Materialien, namentlich Kobalt, Eisen und Nickel mittels Magnetometrie. Dabei liegen die Kobalt-Nano-Teilchen als Ferrofluide vor, die Eisen-Nano-Teilchen sind als Cluster auf eine Mylarfolie aufgebracht und die Nickel-Nano-Teilchen sind in eine Keramik (Al_2O_3) eingebettet.

Liegen die genannten ferromagnetischen Elemente als Volumenmaterial vor (keine kleinen Teilchen), so treten magnetische Domänen auf, zwischen den sich Domänenwände ausbilden. Diese Struktur kann nur durch Anlegen eines externen Magnetfeldes aus dem Material gedrängt werden. Wird die Strukturgröße kleiner bis hin zu Nano-Teilchen, die nur noch einige 10 nm Durchmesser besitzen, wird auch ohne externes Magnetfeld der eindomänige Zustand favorisiert. Hierbei konkurrieren zwei Energien, die eine ist die Streufeldenergie, die bei einem eindomänigen kleinen Teilchen groß ist, die andere ist die Energie, die zur Bildung einer Domänenwand benötigt wird. Aus der Verkleinerung der Strukturgrößen in den Nanometerbereich resultiert die Eindomänigkeit und damit die völlig neuen Eigenschaften der magnetischen Materialien. Proben dieser Art sind von vielfältigem Interesse und ihre Charakterisierung deshalb nicht nur von physikalischer Bedeutung, sondern auch von der Seite der Anwendung wichtig.

Die Teilchen in den untersuchten Proben weisen immer eine *Teilchengrößenverteilung* auf, die durch den Herstellungsprozess bedingt ist. Die für diese Arbeit verwendeten Ferrofluide konnten zur unabhängigen Bestimmung der Teilchengröße und deren Verteilung zusätzlich im Transmissionselektronenmikroskop untersucht werden. Die Kenntnis der Teilchengrößenverteilung ist wichtig für die weiteren Untersuchungen, da viele der betrachteten Effekte stark größenabhängig sind. Desweiteren besitzen die Teilchen eine intrinsische *magnetische Anisotropie*. Diese kann von der Kristallanisotropie herrühren, aber auch ein Effekt der Teilchenform sein. Aus der Anisotropie und der Größenverteilung der Teilchen resultiert ein erster technisch relevanter Aspekt, nämlich die Verteilung der Schaltfelder. Das Schaltfeld eines Teilchens gibt an, welche Feldstärke zum Umklappen der Magnetisierung notwendig ist. Dies ist eine interessante Größe beim Einsatz kleiner Teilchen für die magnetische Datenspeicherung. Sowohl die Teilchengrößenverteilung als auch die Anisotropie ist eine der Magnetometrie zugängliche Größe. Schwieriger wird es jedoch, wenn es zu *Wechselwirkungen* zwischen den Teilchen kommt. Dies kann z. B. durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung oder Austausch-Kopplung geschehen. Für wechselwirkende Systeme ist es

schwierig, die einzelnen Einflüsse zu trennen, und hier setzt diese Arbeit an.

Zur Analyse der magnetischen Eigenschaften wurde eine neue Methode verwendet, bei der gezielt wohldefinierte und reproduzierbare Tieftemperatur-Nichtgleichgewichtszustände der Magnetisierung eingestellt und die Magnetisierung als Funktion der Temperatur in verschiedenen äußeren Feldern gemessen wird. Dies geschah z. B. durch Einkühlen der Probe von 300 K bis 5 K in einem hohen Magnetfeld von 2 T. Beim Erwärmen wurde ein kleines Feld von z. B. 50 mT angelegt und die Magnetisierung gemessen. Diese Art der Messführung wird Positive High Field Cooling // Field Warming (PHFC//FW) genannt. Durch die Einflüsse der Anisotropie kann die Magnetisierung nicht instantan ihren Gleichgewichtszustand erreichen. Vielmehr relaxiert die Magnetisierung des Systems langsam in den Gleichgewichtszustand. Aus diesen und ähnlichen Messführungen können Abweichungen vom idealen Verhalten nichtwechselwirkender Systeme abgeleitet werden, um eine Trennung der Einflüsse von Anisotropie und Wechselwirkung vornehmen zu können. Als theoretisches Modell zur Vorhersage des Verhaltens wird in dieser Arbeit die Zwei-Niveau-Relaxation herangezogen, da sich das Stoner-Wohlfarth-Bild kleiner Teilchen auf zwei Zustände reduzieren lässt (uniaxiale Anisotropie der Partikel). Zwischen diesen beiden Zuständen kann es thermisch aktiviert zu Fluktuationen kommen. In diesem Modell wird die Wechselwirkung als „mean-field“ eingeführt. Prinzipiell kann die Messung mit theoretischen Rechnungen verglichen werden. Aus diesem Vergleich kann für die untersuchten Ferrofluid-Proben eine Abschätzung der Stärke der Wechselwirkung erfolgen.

Die gezielte Einstellung der Tieftemperaturmagnetisierungszustände bietet eine weitere Möglichkeit der Untersuchungen mittels Magnetisierungsmessungen. Im Stoner-Wohlfarth-Modell gibt es Vorhersagen für das ideale Verhalten der Tieftemperaturmagnetisierung. Abweichungen davon werden in dieser Arbeit als Einfluss der Anisotropie oder Wechselwirkung diskutiert. Da bei Ferrofluiden die Möglichkeit besteht, den mittleren Partikelabstand durch Verdünnen zu verändern (zu vergrößern), bieten sich diese für das Studium der Wechselwirkung an. Es kann gezeigt werden, dass sich die Tieftemperaturmagnetisierung systematisch mit dem Teilchenabstand und damit der Teilchenwechselwirkung verändert. Zur Beschreibung der Daten wird ein Bild vorgeschlagen, in dem sich die Teilchen zu Dimeren anordnen können. Ein solcher Dimer hat nach außen ein stark reduziertes Streufeld, was sich in der Magnetisierung auswirkt. Die Anzahl dieser Dimere in der Probe skaliert mit der Verdünnung bzw. mit dem mittleren Abstand der Teilchen.

Das experimentell beobachtete Verhalten konnte durch die Monte-Carlo-Simulationsmethode bestätigt werden. Wird die Dipolwechselwirkung zwischen eindomänigen Nano-Teilchen durch Verringerung des mittleren Abstandes verstärkt, kommt es auch in der Simulation zu einer Abnahme der Tieftemperaturmagnetisierung.

Die Magnetisierung oder die Änderung der Magnetisierung geschieht bei tiefen Temperaturen sehr langsam. In diesem Zusammenhang wird von sogenanntem „Blocking-Verhalten“ gesprochen. In Proben mit sehr großen Teilchen ist dieses Verhalten auch bis zu höheren Temperaturen zu beobachten. Es wird in Anlehnung an das Stoner-Wohlfarth-Bild kleiner Teilchen ein neues Modell vorgestellt, mit dessen Hilfe es möglich ist, Magnetisierungskurven $M(B, T = \text{const})$ von Systemen aus Nano-Teilchen zu beschreiben und Informationen über sogenannte Störfelder und deren Temperaturabhängigkeit zu erlangen. Im Idealfall superparamagnetischer Teilchen „fühlt“ jedes Teilchen lediglich das externe Feld. Die im Modell zusätzlich angenommenen Störfelder können ihre Herkunft in der Anisotropie der Teilchen haben (die Anisotropie lässt sich als Feldstärke beschreiben, die das magnetische Moment beeinflusst) oder auf Wechselwirkung zurückzuführen sein.

Dieses Modell zur Berechnung der Magnetisierung geblockter Partikel wird durch Einbringen ei-

nes Langevin-Funktions-Anteils erweitert. Damit ist es nicht nur möglich, das magnetische (geblockte) Verhalten bei tiefen Temperaturen zu beschreiben, sondern die magnetischen Fluktuationen bei höheren Temperaturen werden ebenfalls erfasst. Mit diesem zusammengesetzten Modell können die Magnetisierungskurven von verschiedenen Clustern aus Eisen-Nano-Teilchen im Temperaturbereich von 5 K bis 300 K beschrieben werden. Es wird gezeigt, dass dieses Modell in der Lage ist, die komplizierte Wechselwirkung zwischen dicht gepackten Nano-Teilchen auf *zwei* globale Störfelder (senkrecht bzw. parallel zur Messrichtung) zurückzuführen.

Desweiteren wird ein Vergleich der neuen Funktion mit dem Stoner-Wohlfarth-Modell vorgenommen und es stellt sich heraus, dass die Stoner-Wohlfarth-Beschreibung von Systemen kleiner Teilchen mit statistischer Orientierung der leichten Achsen ein Spezialfall der neu vorgestellten Funktion ist.

Für den Fall, dass der störende Einfluss von Wechselwirkung und Anisotropie sehr gering ist, wird eine Erweiterung der Langevin-Funktion um *einen* Störfeld-Term vorgenommen. Die temperaturabhängige Lage der Maxima der Suszeptibilität eines Systems aus Nano-Teilchen kann ausgewertet werden und führt auf das mittlere magnetische Moment der Teilchen und auf den neu eingeführten Störfeld-Term.

Dieses Verfahren kann bei allen Proben angewandt werden, bei denen das Maximum der Suszeptibilität in Temperatur- und Feldbereichen auftritt, die im Magnetometer messbar sind. Dies ist der Fall für einige der Ferrofluid-Proben und die in einer Keramik eingebetteten Nickel-Teilchen.

Somit gelingt es in dieser Arbeit, an einer Vielzahl unterschiedlicher Proben, bestehend aus einkristallinen Nano-Teilchen, mittels Erzeugung definierter Tieftemperaturzustände der Magnetisierung und mit Hilfe neu eingeführter Modelle die Einflüsse von Anisotropie und Wechselwirkung zu trennen und zu bestimmen.

Die Arbeit gliedert sich in fünf Teile:

Im ersten Teil werden die in dieser Arbeit untersuchten Proben vorgestellt.

Der zweite Teil beschäftigt sich mit den speziellen Grundlagen des Magnetismus in nanostrukturierten Systemen. Das Stoner-Wohlfarth-Modell wird vorgestellt und als Basis für die Zwei-Niveau-Relaxation verwendet. Desweiteren wird kurz auf die Monte-Carlo-Simulation eingegangen. Schließlich werden die verwendeten Messapparaturen vorgestellt.

Um einen ersten Eindruck von den untersuchten Proben zu bekommen, werden im dritten Teil Elektronenmikroskopie-Bilder vorgestellt, aus denen die Teilchengröße und die Größenverteilung der Teilchen ermittelt wird.

Daran schließt sich der vierte Teil an, in dem die Auswertung der Magnetisierungsmessungen vorgenommen wird. Dabei werden die Proben einzeln abgehandelt und die erzielten Ergebnisse beschrieben.

Im Anhang finden sich neben den Literaturangaben ergänzende Messungen, Simulationen und Daten.

2 Proben

Zur Motivation der folgenden Theoriekapitel werden zuerst die verwendeten Proben vorgestellt. In dieser Arbeit werden die Untersuchungsergebnisse, die an verschiedenen Systemen aus Nano-Teilchen gemessen wurden, diskutiert. Die Art der Proben reicht von Nano-Teilchen in Ferrofluiden bis zu gesputterten Schichten aus Nano-Teilchen. In diesem Kapitel sollen die einzelnen Proben vorgestellt werden, um einen ersten Eindruck von den Systemen zu gewinnen und zu zeigen, dass der Magnetismus dieser Systeme es verdient, untersucht zu werden.

Nano-Teilchen werden zur Zeit mit verschiedenen Prozessen erzeugt. Beispielhaft seien hier sechs genannt:

Spray drying Beim Sprühtrocknen wird eine Lösung in eine Sprühkammer eingespritzt, wobei die flüssige Phase verdampft und die gelösten Salze Kristalle bilden und abgeschieden werden können.

Kondensation aus der Gasphase Hierbei wird das Ausgangsmaterial in atomarer Form in den Kondensationsraum gebracht, wo es an den typischerweise gekühlten Wänden oder Substraten zu Kondensation kommt und Partikel gebildet werden.

Sol-Gel-Prozess Durch geeignete chemische Prozesse werden Nano-Teilchen synthetisiert und aus der Lösung gefällt. Im Fall der Synthetisierung von Ferrofluiden wird auf die Nano-Teilchen zusätzlich chemisch eine organische Hüllschicht aufgebracht, die die Teilchen auf einem Minimalabstand hält und ein Zusammenklumpen verhindert.

Ionen-Bombardement / Sputtern Die Oberfläche eines Stücks Metall wird hierbei mit stark beschleunigten Ionen bombardiert und dabei werden aus dem Material Atom-Cluster herausgerissen, die sich auf Substraten, die auf der Gegen-Elektrode angebracht sind, ablagern können. Es besteht noch die Möglichkeit, zwischen den Elektroden ein Plasma zu zünden, um die Teilchen vor dem Einlagern „zu behandeln“ (Oxidation, Karbonisierung etc.).

Melt-Spinning & Annealing Eine Schmelze (aus verschiedenen Materialien) wird auf eine rotierende auf 70 K gekühlte Walze gesprüht, wobei die Schmelze eine Abkühlrate von 1 000 000 K/s erfährt und im amorphen Zustand eingefroren wird. Mit einer nachträglichen Wärmebehandlung können bei geeigneter Zusammensetzung der Ausgangsschmelze in den amorphen Bändern Nano-Teilchen als Ausscheidungen erzeugt werden.

Ball milling Mehr oder weniger feinkörnige Bulkmaterialien werden in der Kugelmühle zum einen zerkleinert, zum anderen aber auch miteinander legiert und bilden letztendlich je nach Dauer der Beanspruchung kleine Teilchen.

Die Teilchengrößenverteilungen sind sehr stark vom Herstellungsprozess abhängig und können durch nachträgliche „magnetische Filtration“ beeinflusst werden. Wägungen wurden immer an der Feinwaage der Satorius GmbH (Göttingen), Type 1712 des Instituts für Metallphysik und Nukleare Festkörperphysik vorgenommen und sind auf 0,01 mg genau. Probenmassen liegen typischerweise im Bereich von einigen Milligramm. Da das verwendete Magnetometer eine relative Unsicherheit von 1 % besitzt [6], können Messungenauigkeiten beim Wiegen vernachlässigt werden.

2.1 Ferrofluide der Mediport Kardiotechnik GmbH

Werden magnetische Nano-Teilchen in eine Trägerflüssigkeit gegeben, so wird von einem Ferrofluid gesprochen¹. Im Gegensatz zu Proben mit fester Anordnung der Teilchen bieten Ferrofluide mehr Möglichkeiten zur Manipulation des Teilchensystems. Zum Beispiel können durch Anlegen eines externen Magnetfeldes im flüssigen Zustand die Partikel orientiert werden. Wegen dieser Vielfältigkeit wurde diese Klasse von Nano-Teilchen-Systemen für die Untersuchungen ausgewählt.

Von der Mediport Kardiotechnik GmbH (Wiesenweg 10, 12247 Berlin) sind drei verschiedene Ferrofluide untersucht worden. Es handelt sich jeweils um Kobaltteilchen (mittlerer Durchmesser 7 nm), die eine Oxidschicht und eine organische Hülle besitzen und in Petroleum „gelöst“ sind. Der Begriff „solvent“ (Lösungsmittel) hat sich in der Literatur durchgesetzt und wird auch in dieser Arbeit verwendet, obwohl es sich nicht um Lösungen sondern um Suspensionen handelt. Die organische Hüllschicht verhindert ein Klumpen der Partikel. Abb. 2.1 zeigt schematisch Nano-Teilchen in einem Ferrofluid. Die angedeutete Oxidschicht entsteht nicht beim Herstellungsprozess, sondern erst bei der Lagerung und weiteren Verarbeitung. Die nachfolgende Beschreibung

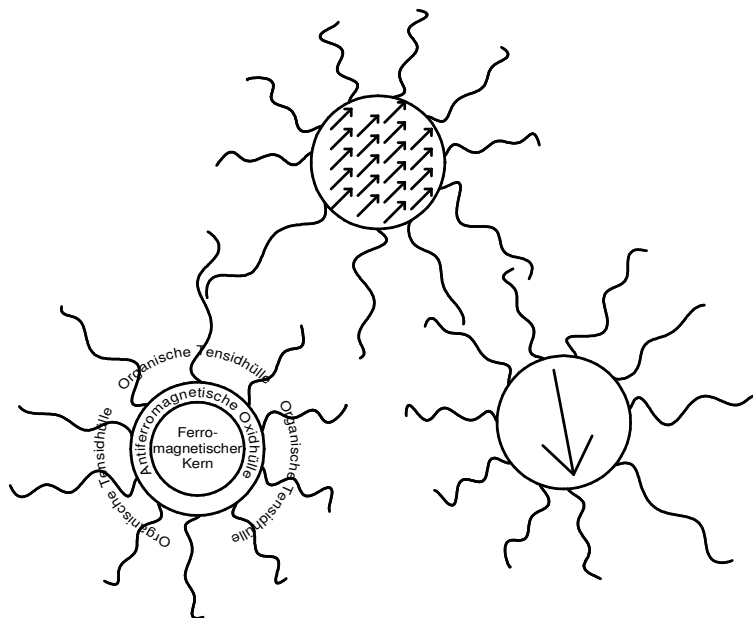


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung von Nano-Partikeln in einem Ferrofluid. Dargestellt sind die Teilchen, deren atomare magnetische Momente auf Grund der ferromagnetischen Ordnung eine gemeinsame Richtung aufweisen. Die Teilchen sind durch organische Tensidhüllen voneinander getrennt. Das mögliche Vorhandensein einer antiferromagnetischen Oxidhülle ist angedeutet.

des Herstellungsprozesses und der Vorgehensweise beim Testen ist den Herstellerangaben entnommen (C. Gansau, N. Buske, P. Killat):

„Cobalt-Magnetflüssigkeiten (CoMF) wurden nach der herkömmlichen Methode der thermischen Zersetzung von Dicobaltoctacarbonyl in Gegenwart von neuen Tensidgemischen hergestellt.“

¹ Eine reine Flüssigkeit (Lösung), die sich ferromagnetisch verhält, gibt es nicht. Ferromagnetismus tritt lediglich in Festkörpern auf.

Da die direkte Umsetzung des Cobaltcarbonyls in schwerflüchtigen Ölen nicht möglich ist, wurde die Reaktion in Toluol durchgeführt, und anschließend wurden die modifizierten Cobalt-Partikel in die schwerflüchtigen Öle überführt. So erhält man homogene CoMF mit einer Sättigungsmagnetisierung von bis zu 176 mT im Diffusionspumpenöl Edwards L9 und 169 mT im Silikonöl Dow Corning DC 702.

Mit den CoMF wurden anschließend folgende Untersuchungen durchgeführt:

Es wurden Verdünnungen der beiden CoMF angefertigt, und hierzu jeweils die Magnetisierungskurven aufgenommen, aus denen die Sättigungsmagnetisierung und die Anfangssuszeptibilität bestimmt wurden.

Es wurden von den Verdünnungsreihen die Viskositäten gemessen und diese in Abhängigkeit zur Sättigungsmagnetisierung dargestellt.

Die Oxidationsstabilität gegenüber Luftsauerstoff verschiedener Verdünnungen wurde über einen Zeitraum von 16 h gemessen.

Die Sedimentationsstabilität der Verdünnungsreihe wurde nach 4 Wochen untersucht.

Der Sedimentationsverlauf einer instabilen wurde über einige Stunden verfolgt.“

Außerdem wird der Herstellungsprozess noch in [11] erläutert, dort findet sich auch der Hinweis auf ein Patent zur Herstellung von Magnetit-Ferrofluiden. Durch Variationen während des Herstellungsprozesses ist es möglich, die Teilchengröße und die Schichtdicke der organischen Hülle zu beeinflussen. Durch nachträgliches Verdünnen kann der mittlere Teilchenabstand verändert werden.

Für die drei verschiedenen Ferrofluide dieses Herstellers wurden die Bezeichnungen B1, B2 und B3 gewählt². Diese wurden jeweils auch in verschiedenen Verdünnungen untersucht, so dass sich für ein Ferrofluid verschiedene Probenamen ergeben. Im Fall von B3 zum Beispiel Co100 (unverdünnt), Co103 (verdünnt) und Co104 (stark verdünnt). Die Schmelztemperatur der Trägerflüssigkeit liegt bei sehr niedrigen 150 K. Da die magnetischen Eigenschaften der räumlich fixierten Teilchen von besonderem Interesse sind, ist der Temperaturmessbereich eingeschränkt auf 5 bis 150 K. Weitere Details dazu folgen später.

2.2 Ferrofluide der AG Prof. Hütten (Universität Bielefeld)

Es stehen zwei Ferrofluide mit Kobalt-Nano-Teilchen (mittlerer Durchmesser 3 bis 4 nm) zur Verfügung (NC75-ODCB und NC75-Hexan), deren einziger Unterschied im Lösungsmittel besteht. Die Teilchen sind vom Herstellungsprozess her identisch (s. Zitate in [69]). Das Ferrofluid mit Hexan als Lösungsmittel weist bei tiefen Temperaturen ein stark paramagnetisches Signal auf. Zurückgeführt wird dies entweder auf ein Ablösen der organischen Hülle und ein Zersetzen der Teilchen oder auf das Signal des Hexans selber. Beides ist nicht erwünscht und deshalb wird das Ferrofluid NC75-ODCB vorgezogen. ODCB steht für Orthodichlorbenzol³. In diesem Ferrofluid wird „normales“ Klein-Teilchen-Verhalten beobachtet und deswegen davon ausgegangen, dass die organische Hülle in diesem Lösungsmittel stabil ist und das Lösungsmittel selber keinen nennenswerten Beitrag zum magnetischen Signal liefert.

²In dieser Arbeit werden jedoch nur Messungen an B3 vorgestellt.

³Dieses Lösungsmittel ist sehr giftig, was seine Anwendung in der Biologie zum Beispiel ausschließt, für die Zwecke der physikalischen Forschung ist die Giftigkeit eher nebensächlich. ODCB weist einen Schmelzpunkt größer als 250 K auf, was den interessanten Temperaturbereich, in dem das Ferrofluid gefroren ist, deutlich erweitert.

Das Ferrofluid wurde sofort nach der Synthetisierung nach dem Schema von Murray et al. [53] in NMR-Röhrchen mit einem Innendurchmesser von circa 5 mm und einer Füllhöhe von 4-5 mm eingeschmolzen. Die so erhaltene Probe ist sehr gut geeignet für die Messungen mit dem SQUID-Magnetometer und kann direkt mittels eines Strohhalms eingebaut werden. Werden die Partikel auf ein Substrat aufgebracht, sodass das Lösungsmittel verdampfen kann, neigen die Partikel dazu, sich wie in einem hexagonalen Gitter anzuordnen.

2.3 Nano-Ni-Teilchen in Al_2O_3 -Keramiken AG Prof. Veith (Universität des Saarlandes)

Der chemische Herstellungsprozess und die magnetischen Eigenschaften dieser Teilchen sind von Hesse et al. [33] beschrieben. Es handelt sich um drei verschiedene Pulverproben mit unterschiedlichen Teilchengrößen und damit auch Teilchenkonzentrationen (erreicht durch Variation der Anlassbehandlungen des Ausgangsmaterials). Das Pulver wurde in PVC-Probendosen (s. Abb. F.1 auf Seite 147) eingewogen und mit einem Strohhalm am Probenspieß des SQUID-Magnetometers befestigt. Die Teilchen in den drei unterschiedlichen Proben haben folgende Eigenschaften [33]:

Niac400 Mittlerer Durchmesser der Teilchen: 1,1 nm; Mittleres magnetisches Moment: $(312 \pm 18) \mu_B$

Niac500 Mittlerer Durchmesser der Teilchen: 2,6 nm; Mittleres magnetisches Moment: $(4310 \pm 330) \mu_B$

Niac700 Die Teilchen sind wesentlich größer als die in den ersten beiden Proben, weshalb eine Auswertung mit den in [33] verwendeten Messungen nicht möglich war. Die Teilchen sind auf Grund ihrer Größe eventuell auch nicht mehr eindomänig.

Da die Proben als Pulver vorliegen, ist eine Beeinflussung der leichten Richtungen durch ein externes Magnetfeld nicht möglich. Diese von der Temperatur unabhängige räumliche Fixierung der Teilchen hat jedoch den Vorteil, dass der vollständige Temperaturbereich (5 bis 300 K) ausgewertet werden kann.

Die beiden vorgestellten Probensysteme (Ferrofluide und Nickelteilchen) sind bei Raumtemperatur nahezu ideal superparamagnetisch und ihre Eigenschaften dadurch im Wesentlichen charakterisiert. Bei tiefen Temperaturen gibt es jedoch auf Grund von Blocking-Verhalten Abweichungen von diesem einfachen Verhalten. Dies erfordert eine Erweiterung der vorhandenen Theorie des Langevin-Superparamagnetismus.

2.4 Fe-cluster der AG Prof. Sumiyama (Nagoya Institute of Technology, Japan)

Von der AG um Prof. Sumiyama vom Nagoya Institute of Technology (Japan) wurden uns vier Proben zur Verfügung gestellt, die in einem „plasma-gas condensation type cluster beam deposition apparatus“ hergestellt wurden. Der genaue Aufbau der Anlage kann Abb. 2.2 entnommen werden. Die Proben unterscheiden sich in der Teilchengröße und im Vorhandensein einer Oxidhülle um jedes einzelne Eisenteilchen [57, 58]. Die Proben tragen die Bezeichnungen Fe-cluster#1 bis Fe-cluster#4.

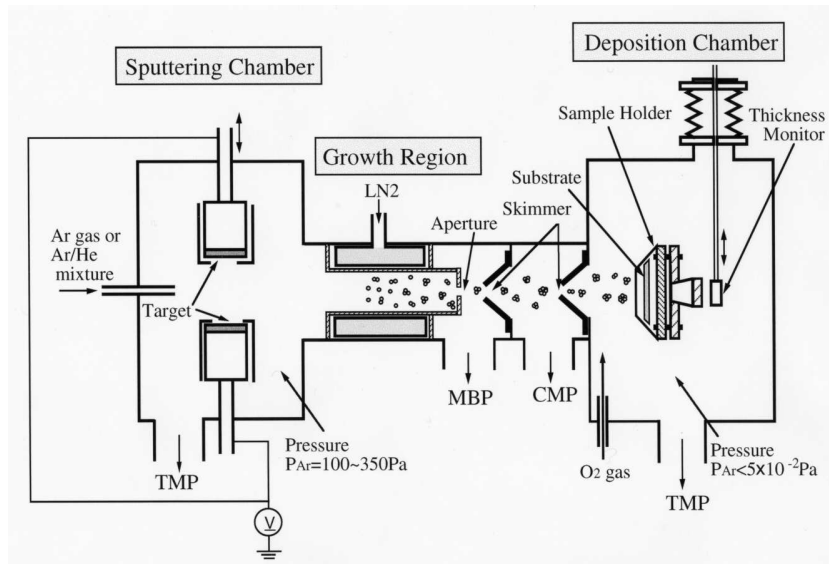


Abbildung 2.2: „Plasma-gas condensation type cluster beam deposition apparatus“ der japanischen Gruppe um Prof. K. Sumiyama (Abb. ähnlich wie in [82]).

Fe-cluster#1 Kerndurchmesser der Fe-Teilchen: 13 nm, Oxidhülle: Nein

Fe-cluster#2 Kerndurchmesser der Fe-Teilchen: 13 nm, Oxidhülle: Ja

Fe-cluster#3 Kerndurchmesser der Fe-Teilchen: 7 nm, Oxidhülle: Nein

Fe-cluster#4 Kerndurchmesser der Fe-Teilchen: 7 nm, Oxidhülle: Ja

Beim Herstellungsprozess der Teilchen ist in der Anlage eine Argonatmosphäre von bis zu 350 Pa vorhanden. Die maximale (beste) Reinheit von Argon liegt bei 0,1 ppm. Es ist also mit einem Druck von $3,5 \cdot 10^{-7}$ hPa an Restgasen zu rechnen. Damit ist es nahezu ausgeschlossen, nicht oxidierte Partikel herzustellen, sondern es ist immer mit einer Oxidation der Oberflächen zu rechnen. Da die Proben auf dem Versandweg unter normalen Atmosphärenbedingungen standen, ist die oberste Lage der beschichteten Folie mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit oxidiert. Dem Autor liegen auch keine TEM-Aufnahmen vor, die ein freies Teilchen ohne Oxidhülle zeigen.

Da die Teilchen nicht wie bei den Ferrofluiden oder bei den Ni-Teilchen durch eine diamagnetische „Matrix“ getrennt sind, sondern dicht bei dicht liegen, ist davon auszugehen, dass die Teilchenwechselwirkung (Austauschwechselwirkung und Dipol-Dipol-Wechselwirkung) hierbei sehr groß sein kann und dass dies das magnetische Verhalten der Probe beeinflussen wird. Die zusätzliche Oxidhülle schwächt diese Wechselwirkung eventuell ab oder unterbindet sie auch.

Diese Proben liegen als bedampfte Mylarfolien vor. Diese wurden aufgerollt und in einen Strohhalm gesteckt. Das Feld des supraleitenden Magneten und auch die Messrichtung liegen somit in der Schichtebene.

Für komplexe Systeme dieser Art gibt es keine geschlossene Theorie zur Beschreibung der Magnetisierung. Eine Erweiterung der Theorie von Stoner und Wohlfarth führte zu einer völlig neuen Funktion, mit der es möglich ist, die Messungen zu beschreiben und zu interpretieren.

2.5 Pd881 – Palladium-Kalibrierprobe

Bei dieser Probe handelt es sich um die Kalibrierprobe des SQUID-Magnetometers aus Palladium. Für hohe Felder ($B > 1 \text{ T}$) verhält sich diese Probe wie ein idealer Paramagnet⁴. Sie wurde außer zur Kalibrierung auch genutzt, um den zeitabhängigen Verlauf des Feldes im supraleitenden Magneten zu bestimmen, da sie eine sehr gut reproduzierbare Magnetisierung zeigt und somit von ihrer Magnetisierung auf das herrschende Feld geschlossen werden kann.

⁴Für kleinere Felder spielen ferromagnetische Verunreinigungen durch Eisen eine Rolle und stören den linearen $M(B)$ -Verlauf.

3 Grundlagen des Magnetismus

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit benötigten Grundlagen des Magnetismus *kurz* dargestellt. Für eine ausführliche Übersicht über das Phänomen Magnetismus sei auf die Literatur verwiesen [13, 41, 64]. Einige Besonderheiten für den Magnetismus nanoskaliger Eindomänen-Teilchen, die in der Literatur (noch) nicht zu finden sind, werden auch in diesem Abschnitt eingeführt und behandelt. Zahlen und Daten (Curie-Temperaturen, Strukturdaten etc.) zu den verwendeten Materialien sind im Anhang E.4 auf S. 144 zusammengestellt.

3.1 Die Magnetisierung

Die Magnetisierung \vec{M} ist definiert als die Summe der magnetischen Momente $\vec{\mu}$ pro Volumen der Probe:

$$\vec{M} = \frac{\sum_i \vec{\mu}_i}{V}. \quad (3.1)$$

Das magnetische Moment μ hat die Einheit Am^2 oder auch J/T^1 . Damit erhält die Magnetisierung die Einheit $\text{Am}^2/\text{m}^3 = \text{A/m}$. Das für diese Arbeit hauptsächlich verwendete SQUID-Magnetometer verwendet noch das CGS-System und gibt das gemessene magnetische Moment der Probe in emu aus. Da bei keiner der gemessenen Proben die Masse oder das Volumen der zur Magnetisierung beitragenden Co-, Ni- bzw. Fe-Teilchen bekannt ist, wird weder eine Massen- noch eine Volumennormierung des magnetischen Momentes vorgenommen. Das magnetische Moment der Probe wird vielmehr lediglich in SI-Einheiten umgerechnet und in Am^2 dargestellt. Die Details mit allen Umrechnungsfaktoren finden sich in Anhang E.4. Die maximale Magnetisierung einer Probe wird mit M_S bezeichnet, analoges gilt für das maximale magnetische Moment der Probe μ_S . Mit M_0 wird die von reinen bulk-Proben bekannte Sättigungsmagnetisierung bezeichnet.

3.2 Atomarer Diamagnetismus

Diamagnetismus zeigt jedes Material. Er wird durch das angelegte Magnetfeld induziert und beruht auf dem Bestreben der Ladungen, das Innere eines Körpers gegen ein äußeres Magnetfeld abzuschirmen. Dies Verhalten ist analog zur Lenzschen Regel der Elektrodynamik. Die Flussänderung durch das Anlegen eines Magnetfeldes induziert in den Atomen einen Strom (Ampèresche Kreisströme), der so lange fließt, wie das äußere Feld vorhanden ist. Das vom induzierten Strom erzeugte Magnetfeld ist dem äußeren entgegengerichtet. Beim Anlegen eines Magnetfeldes bleibt die Bewegung der Elektronen um den Atomkern erhalten, es kommt lediglich eine Präzession des vom Elektron erzeugten Moments mit der Larmor-Frequenz um die Richtung des Magnetfeldes hinzu. Die Larmor-Frequenz gibt die Frequenz an, mit der sich ein freies Elektron der Ladung $-e$

¹Damit ist das magnetische Moment einer Probe oder eines Nano-Teilchens prinzipiell auch durch eine Anzahl von Bohrschen Magnetonen $\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$ darstellbar.

und der Masse m_e in einem Magnetfeld B auf einer Kreis- oder Spiralbahn bewegt:

$$\omega = \frac{eB}{2m_e} \quad (3.2)$$

Ein mit einer Kreisfrequenz ω umlaufendes Elektron entspricht einem Kreisstrom $I = -e\omega/(2\pi)$ und einer Querschnittsfläche der Umlaufbahn von $\pi\bar{r}^2$ (\bar{r} mittlerer Radius der Elektronenbahn). Das magnetische Moment des Elektrons, das im Magnetfeld Larmor-Präzession ausführt, ergibt sich zu:

$$\mu = -\frac{e^2B}{4m_e} \cdot \bar{r}^2. \quad (3.3)$$

Für eine kugelsymmetrische Ladungsdichteverteilung in Atomen, wie sie bei abgeschlossenen (Unter-) Schalen vorliegt, ist das mittlere Abstandsquadrat des Elektrons gegeben durch $\langle r^2 \rangle = (3/2)\bar{r}^2$. Für die diamagnetische (Volumen-)Anfangssuszeptibilität ergibt sich dann bei Z Elektronen pro Atom und N Atomen pro Volumeneinheit:

$$\chi_{dia} = \mu_0 \frac{NZ\mu}{B} = -\mu_0 \frac{NZe^2}{6m_e} \langle r^2 \rangle < 0, \quad (3.4)$$

wobei die Radiusmittelung über alle Schalen erfolgt.

Wenn die freien Atome oder Moleküle in einen Festkörper eingebaut werden, ändert sich prinzipiell das diamagnetische Verhalten nicht. Die diamagnetische Suszeptibilität ist auch in diesem Fall die Summe der Suszeptibilitäten der Atome.

Festzuhalten bleibt: Diamagnetismus ist unabhängig von der Temperatur, die induzierten magnetischen Momente sind klein, negativ und proportional zum äußeren Feld. Einfluss bei den Messungen hat der Diamagnetismus nur insofern, als für eine Messung auch immer ein Probenhalter verwendet werden muss. Dies bringt häufig einen kleinen diamagnetischen Anteil in die Messung mit ein.

3.3 Atomarer Paramagnetismus

Genau wie der Diamagnetismus ist das Auftreten von atomarem Paramagnetismus in den betrachteten Proben nur ein zusätzliches unerwünschtes Störsignal. Es kann z. B. vom Lösungsmittel des Ferrofluids herrühren oder von paramagnetischen Rückständen, die nach der Herstellung des Ferrofluids nicht vollständig abzentrifugiert werden konnten. Aber da der Paramagnetismus erweitert werden kann zum Superparamagnetismus, der für diese Arbeit eine große Rolle spielt, werden die Ursachen näher erläutert.

Paramagnetismus von Atomen und Ionen tritt auf, wenn diese einen von null verschiedenen Gesamtdrehimpuls J der elektronischen Hülle und somit ein permanentes magnetisches Dipolmoment besitzen. Der Gesamtdrehimpuls \vec{J} setzt sich dabei aus dem Bahndrehimpuls \vec{L} und dem Spin \vec{S} der Elektronen zusammen. Durch das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes und Relaxationsprozesse dreht sich das Dipolmoment in Feldrichtung und es resultiert eine Magnetisierung. Würde auf die Atommomente kein weiteres Drehmoment wirken, so käme es schon bei beliebig kleinen Feldern zu einer vollständigen Ausrichtung und somit zur Sättigung. Auf Grund der thermischen Anregung kommt es aber zu einem Bestreben, eine möglichst statistische Verteilung der Richtungen der Dipolmomente einzunehmen. Zwischen dem polarisierenden Einfluss des angelegten Feldes und dem depolarisierenden Einfluss der Temperaturbewegung stellt sich ein Gleichgewicht

der temperatur- und feldabhängigen paramagnetischen Magnetisierung ein. Mit Hilfe eines quantenmechanischen Ansatzes wird die Magnetisierung zu:

$$M = N \cdot g_J \cdot \mu_B \cdot J \cdot B_J(y) \quad (3.5)$$

mit dem Landé-Faktor g_J , der Drehimpulsquantenzahl J , der Teilchenanzahldichte N , der Abkürzung $y = J \cdot g_J \cdot \mu_B \cdot B / (k_B T)$ und der Brillouin-Funktion $B_J(y)$, welche definiert ist durch:

$$B_J(y) = \left(\frac{2J+1}{2J} \right) \cdot \coth \left(\frac{2J+1}{2J} \cdot y \right) - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{y}{2J} \right) \quad (3.6)$$

Wichtige Eigenschaften der Brillouin-Funktion sind:

- Für große J geht die Brillouin-Funktion in die Langevin-Funktion (klassischer Fall des Paramagnetismus) über:

$$\lim_{J \rightarrow \infty} B_J(y) = \coth(y) - \frac{1}{y} = L(y); \quad J \cdot g_J = \text{konst.} \quad (3.7)$$

Dies ist die für diese Arbeit verwendete Näherung für Teilchen mit großen magnetischen Momenten.

- Für $J = \frac{1}{2}$ wird die Brillouin-Funktion zu:

$$B_{\frac{1}{2}} = 2 \coth(2y) - \coth(y) = \tanh(y). \quad (3.8)$$

- Für kleine y (kleine Felder und/oder hohe Temperaturen) kann folgende Näherung genutzt werden:

$$\coth(y) \approx \frac{1}{y} + \frac{y}{3} - \dots \quad (3.9)$$

Für die Anfangs-Suszeptibilität χ ergibt sich damit das Curie-Gesetz:

$$\chi = \mu_0 \frac{\partial M}{\partial B} = \mu_0 \cdot \frac{N \cdot g_J^2 \cdot \mu_B^2}{3k_B T} \cdot (J(J+1)) \quad (3.10)$$

3.4 Superparamagnetismus

Der Superparamagnetismus ist eine Erweiterung des oben dargestellten Paramagnetismus für sehr große magnetische Momente [9]. Solche sehr großen magnetischen Momente bilden die in dieser Arbeit behandelten magnetischen Eindomänenteilchen. Dabei kann die Quantisierung des magnetischen Moments vernachlässigt werden und es ergibt sich die Langevin-Funktion (s. o.). Neben der Herleitung als Spezialfall der Brillouin-Funktion gibt es aber auch einen makroskopisch sehr anschaulichen Weg zur Herleitung der Langevin-Funktion nach [41], der hier gezeigt werden soll, da er leicht erweitert werden kann.

Mit der Kosinus-Funktion kann die Projektion eines magnetischen Momentes auf die Feld- bzw. Messrichtung bestimmt werden. Deshalb wird eine Mittelung der cos-Funktion über alle Raumrichtungen vorgenommen, wobei berücksichtigt wird, dass verschiedenen Einstellungen der Teilchenmagnetisierung zum äußeren Feld verschiedene Energien zuzuordnen sind. Dies wird mit einer Boltzmann-Verteilung berücksichtigt. Die räumliche Verteilung der Winkel und ihrer Anteile

muss zusätzlich mit der Sinus-Funktion gewichtet werden. Dies wird in Abb. 4.5 auf S. 40 verdeutlicht.

ϕ ist der Winkel zwischen Momenten- und Feldrichtung und lediglich die Zeemann-Energie und die thermische Energie werden betrachtet. Die Gleichgewichtsverteilung ist dann gegeben durch:

$$\overline{\cos(\phi)} = \frac{\int_0^\pi \cos \phi e^{\frac{\mu B}{k_B T} \cos \phi} \sin \phi d\phi}{\int_0^\pi e^{\frac{\mu B}{k_B T} \cos \phi} \sin \phi d\phi} = L\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \quad (3.11)$$

3.5 Die (Labor)-Suszeptibilität

Bei der Untersuchung von magnetischen Eigenschaften wird unter anderem die Suszeptibilität genutzt. Ein häufig benutzter Spezialfall ist die Anfangssuszeptibilität $\chi(B = 0, T)$. In der Literatur wird häufig von Suszeptibilität gesprochen, wenn die Anfangssuszeptibilität gemeint ist. Für beliebige Temperaturen T und beliebige Felder B ist die Suszeptibilität χ mathematisch streng definiert als:

$$\chi(B, T) = \mu_0 \lim_{\Delta B \rightarrow 0} \left[\frac{M(B + \Delta B, T) - M(B, T)}{\Delta B} \right]_{B=\text{const}} \quad (3.12)$$

Da der Grenzübergang $\Delta B \rightarrow 0$ im Experiment nicht vollzogen werden kann, wird stattdessen in der Arbeit von Hesse et al. [33] die *Laborsuszeptibilität* definiert, bei der mit endlichem ΔB gerechnet wird:

$$\chi_{\text{Lab}}(B, T) = \mu_0 \left[\frac{M(B + \Delta B, T) - M(B, T)}{\Delta B} \right]_{B=\text{const}} \quad (3.13)$$

Damit ist es möglich, aus Magnetisierungsmessungen die allgemeine Suszeptibilität zu berechnen und deren Feld- und Temperaturabhängigkeit zu studieren.

3.6 Maximum der Suszeptibilität für den idealen Superparamagneten

Es ist nur wenig bekannt, dass Paramagnete ein Maximum in der allgemeinen Suszeptibilität besitzen. Dieses liegt jedoch bei sehr tiefen Temperaturen, typischerweise unterhalb von 1 K. Deshalb wird bei Paramagneten oft nur das Curie-Gesetz (s. o.) für die Anfangssuszeptibilität verwendet. Das Maximum der allgemeinen Suszeptibilität liegt für Nano-Teilchen wegen des großen magnetischen Momentes im einfach zugänglichen Temperaturbereich von 50 K bis 100 K bei ebenfalls standardmäßig erreichbaren Magnetfeldern von einigen 10 mT und ist in der AG von Prof. Hesse gefunden worden [33]. Warum dies für die Untersuchung von Systemen aus Nano-Teilchen wichtig ist, wird ebenfalls von Hesse et al. [33] beschrieben. Da die dort beschriebene Rechnung in dieser Arbeit erweitert wird, soll die Herleitung des Suszeptibilitätsmaximums wiederholt werden.

3.6.1 Die magnetische Suszeptibilität

Für den Fall eines Systems idealer superparamagnetischer Teilchen soll die temperaturabhängige Suszeptibilität betrachtet werden. Die Teilchen wechselwirken nicht, haben keine Anisotropie und

weisen alle die gleiche Größe (das gleiche magnetische Moment μ_P) auf. In diesem Fall kann das magnetische Moment der Probe mittels der Langevin-Funktion beschrieben werden:

$$\mu(B, T) = \mu_S L \left(\frac{\mu_P B}{k_B T} \right) \quad (3.14)$$

Die Suszeptibilität ist definiert als die Ableitung $\mu_0 \frac{\partial M}{\partial B}$. Diese weist ein Maximum auf. Die Lage dieses Maximums (die zugehörige Temperatur) soll in Abhängigkeit von dem magnetischen Moment der Teilchen μ_P bestimmt werden. Dazu ist es nötig, die Suszeptibilität noch einmal nach T abzuleiten und null zu setzen. In abstrahierter Form lautet das Problem:

$$0 = \frac{1}{x^2} + \frac{(a - 2x \coth(\frac{x}{a})) \operatorname{csch}(\frac{x}{a})^2}{a^3}; \quad x = \mu_P B; \quad a = k_B T \quad (3.15)$$

Diese Gleichung ist erfüllt für

$$\frac{x}{a} = \epsilon \text{ mit } \epsilon = 1,91119 \dots \quad (3.16)$$

Angewendet auf die Gleichung 3.11 bedeutet dies folgenden Zusammenhang:

$$\epsilon k_B T(\chi_{\max}) = \mu_P B. \quad (3.17)$$

Zwischen dem von außen angelegten Feld B und der Temperatur des Suszeptibilitätsmaximums besteht also eine direkte Proportionalität.

Dies kann genutzt werden, um bei bekanntem B und $T(\chi_{\max})$ das magnetische Moment μ_P der Partikel zu bestimmen. Bei der Auswertung von Messungen an realen Teilchensystemen muss aber in der Regel eine Teilchengrößenverteilung berücksichtigt werden. Diese Art der Auswertung führt lediglich zu einem mittleren magnetischen Moment. Außerdem gibt es bei den Messungen Einflüsse von Teilchenanisotropie und Wechselwirkung.

3.6.2 Die thermische Suszeptibilität

Analog zur oben beschriebenen Suszeptibilität, die eine Änderung der Magnetisierung bei sich änderndem Feld beschreibt, gibt die thermische Suszeptibilität eine Änderung der Magnetisierung bei Variation der Temperatur bei festem Magnetfeld B an. Diese ist in der Literatur unbekannt und wurde auch in der AG von Prof. Hesse eingeführt:

$$\chi_{\text{therm}} = \mu_0 \frac{\partial M}{\partial T}. \quad (3.18)$$

Wiederum kann ebenso eine entsprechende thermische Laborsuszeptibilität definiert werden:

$$\chi_{\text{therm,Lab}} = \mu_0 \frac{\Delta M}{\Delta T}. \quad (3.19)$$

Die oben berechneten Beziehungen für das Maximum der Suszeptibilität gelten analog für diese Suszeptibilität. Es müssen bei verschiedenen Temperaturen T und $T + \Delta T$ $M(B, T = \text{const})$ -Messungen gemacht werden. Diese können dann voneinander subtrahiert und auf die Temperaturdifferenz ΔT normiert werden. Die Beziehung für das Maximum ist übertragbar.

3.7 Erweiterung der Langevin-Funktion um ein Störfeld

Die Langevin-Funktion ist lediglich für die Beschreibung des Magnetismus superparamagnetischer Teilchen geeignet. Anisotropie oder Wechselwirkung der Teilchen stören dieses ideale Verhalten. Deshalb wird in dieser Arbeit eine von Hesse vorgeschlagene intuitive Erweiterung der Langevin-Funktion vorgestellt:

Um Abweichungen vom idealen Langevin-Verhalten beschreiben zu können, wird die Langevin-Funktion um einen Störfeld-Term erweitert, dessen Ursache in einer Wechselwirkung der Teilchen oder deren Anisotropie liegen kann [49]. Prinzipiell wird das Störfeld mit einer Komponente parallel und einer senkrecht zum äußeren Feld angesetzt. Bei nicht zu kleinen äußeren Feldern kann jedoch auf die Komponente parallel zum äußeren Feld verzichtet werden. Dann ergibt sich das Gesamtfeld wie in Abb. 3.1. Die Summe aus externem Feld und Störfeld wirkt auf das magneti-

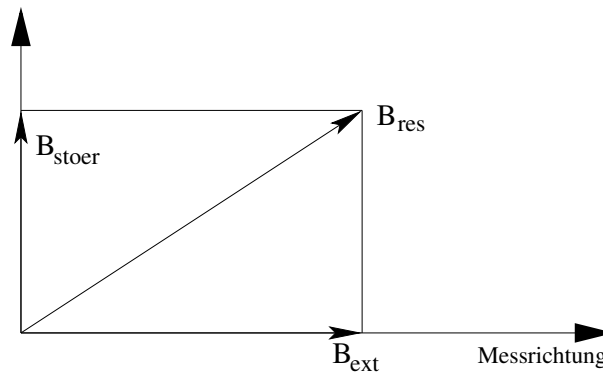


Abbildung 3.1: Skizze zur Berechnung des Einflusses eines Störfeldes, das senkrecht zum externen Feld wirkt (Ursachen hierfür können z. B. die Wechselwirkung oder Anisotropiefelder sein).

sche Moment, gemessen wird aber die Projektion auf die Richtung des externen Feldes. Mit der erweiterten Langevin-Funktion lautet die Gleichung für das magnetische Moment der Probe:

$$\mu = \mu_S \cdot \frac{B_{\text{ext}}}{\sqrt{B_{\text{ext}}^2 + B_{\text{stoer}}^2}} \cdot \left(\coth \left(\frac{\mu \sqrt{B_{\text{ext}}^2 + B_{\text{stoer}}^2}}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu \sqrt{B_{\text{ext}}^2 + B_{\text{stoer}}^2}} \right). \quad (3.20)$$

Damit kann wie oben der Formalismus der Berechnung des Maximums der Suszeptibilität erfolgen. Für die Rechnung wird das Störfeld $B_{\text{stoer}} = \zeta \cdot B_{\text{ext}}$ bezeichnet. Dies führt zu dem Ergebnis:

$$\frac{d\mu}{dB} = \frac{k_B T}{\mu B^2 (1 + \zeta^2)} - \frac{\mu \operatorname{csch} \left(\frac{\sqrt{1 + \zeta^2} \mu B}{k_B T} \right)^2}{k_B T} \quad (3.21)$$

$$\mu_{\text{res}} B \sqrt{1 + \zeta^2} = 1,91119 \cdot k_B T_{\text{max}} \quad (3.22)$$

$$\mu_P(B_{\text{ext}}) = \mu_{\text{res}} \sqrt{1 + \zeta^2}. \quad (3.23)$$

μ_{res} ist das wahre magnetische Moment der Teilchen, während das gemessene magnetische Moment der Teilchen $\mu_P(B_{\text{ext}})$ abhängig ist vom äußeren Feld.

Zu bemerken ist, dass die beiden Fitvariablen μ_{res} und B_{stoer} miteinander korreliert sind. Dies zeigt

eine Reihenentwicklung von $\mu_P(B_{\text{ext}})$ um die Stelle $B_{\text{ext}} = 0$:

$$\mu(B_{\text{ext}}) = \mu_{\text{res}} \sqrt{1 + \left(\frac{B_{\text{stoer}}}{B_{\text{ext}}}\right)^2} \quad (3.24)$$

$$= (B_{\text{stoer}} \cdot \mu_{\text{res}}) \cdot \frac{1}{B_{\text{ext}}} + \frac{\mu_{\text{res}}}{2 \cdot B_{\text{stoer}}} \cdot B_{\text{ext}} - \frac{\mu_{\text{res}}}{8 \cdot B_{\text{stoer}}^3} \cdot B_{\text{ext}}^3 + O[B_{\text{ext}}]^4 \quad (3.25)$$

Im ersten Term (der ersten Näherung also) sind die beiden Fitvariablen direkt als Produkt dargestellt. Dies entspricht einem Korrelationskoeffizienten von -1 [60].

3.8 Erweiterung der Langevin-Funktion um einen Anisotropie-Term

In der Gleichung 3.11 wird eine Erweiterung des Superparamagnetismus für Teilchen mit Anisotropie analog zu Arbeiten von Wiekhorst et al. [79] eingeführt. Der Term für die Zeemann-Energie wird erweitert durch einen Anisotropie-Term $K \cdot V_P \cos^2(\theta - \phi)$ für Teilchen mit uniaxialer Anisotropie. Hierbei ist K die Anisotropiekonstante, V_P das Volumen der Partikel, θ der Winkel zwischen der leichten Achse und dem externen Magnetfeld B und ϕ der Winkel zwischen der Magnetisierung und dem externen Magnetfeld B . Vorsicht muss beim Vergleich mit Messungen walten gelassen werden, da es sich um die Gleichgewichtsmagnetisierung handelt, die für Teilchen mit Anisotropie nur im Fall hoher Temperaturen oder unendlich langsamen Messens aufgenommen werden kann. Die obige Ergänzung von Anisotropie in die „Energiekurve“ führt zu folgendem (nur numerisch lösbaren) Ausdruck:

$$L_{\text{erweitert}}(\mu_P, B, \theta, T, V_P, K) = \frac{\int_0^\pi \cos(\phi) \cdot e^{\frac{\mu_P \cdot B \cdot \cos(\phi) - K V_P \cdot \cos^2(\theta - \phi)}{k_B \cdot T}} \cdot \sin(\phi) d\phi}{\int_0^\pi e^{\frac{\mu_P \cdot B \cdot \cos(\phi) - K V_P \cdot \cos^2(\theta - \phi)}{k_B \cdot T}} \cdot \sin(\phi) d\phi} \quad (3.26)$$

3.9 Ferromagnetismus – die Weiss'sche Molekularfeld-Theorie

Die Molekularfeld-Theorie (MFT) wurde erstmals von Pierre Weiss 1907 [75] eingeführt, um phänomenologisch die Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung zu beschreiben. Da sich ein *Ferromagnet* oberhalb seiner *Curie-Temperatur* (Gl. 3.29) paramagnetisch verhält, liegt der Schluss nahe, ihn schon vorher im Modell eines Paramagneten² mit einer zusätzlichen Wechselwirkung, deren Ursache zunächst unbegründet bleibt (später aber der Austauschwechselwirkung zugeordnet werden kann) zu beschreiben.

Dieser *Austauschwechselwirkung* wird durch ein dem äußeren Magnetfeld³ hinzugefügtes *Molekularfeld* Rechnung getragen, welches mit der thermischen Energie in Wechselwirkung⁴ tritt.

²Paramagnetische Atome oder Ionen besitzen einen von null verschiedenen Gesamtdrehimpuls J der Hülle und demnach ein permanentes magnetisches Dipolmoment.

³Wobei es sich nicht um ein echtes Magnetfeld handelt, da es z.B. nicht zu einer Zeeman-Aufspaltung führt.

⁴Oberhalb T_C existiert diese Austauschwechselwirkung noch immer, aber durch die thermischen Fluktuationen werden die magnetischen Momente an einer Ordnungsausbildung gehindert.

Das Weiss-Molekularfeld B_{MF} wird dabei als proportional zu der Magnetisierung $M(T)$ angesetzt, wobei die Proportionalitätskonstante λ als Molekularfeld-Konstante bezeichnet wird. Voraussetzung für diesen Ansatz ist, dass die magnetischen Momente, genauer ihre thermodynamischen Erwartungswerte, der zu beschreibenden Probe parallel ausgerichtet sind und damit eine Domäne bilden.

$$B_{\text{MF}}(T) = \lambda M(T) \quad (3.27)$$

Wird dieses Molekularfeld in die Gleichung (3.5) der Magnetisierung eines Paramagneten an Stelle eines externen Feldes eingesetzt, ergibt sich folgende transzendente Gleichung:

$$M(T) = M(0) B_J \left(\frac{\mu_{\text{max}} \lambda M(T)}{k_B T} \right). \quad (3.28)$$

Löst nur $M(T) = 0$ diese Gleichung, handelt es sich um einen Paramagneten. Existiert eine von null verschiedene Lösung, ist diese die *spontane Magnetisierung* des Weiss-Ferromagneten.

Die Curie-Temperatur ergibt sich zu

$$T_C = \frac{\lambda \mu M(0) (J + 1)}{3 k_B J} \quad (3.29)$$

Bei Anlegen eines externen Magnetfeldes ergibt sich:

$$M(T) = M(0) B_J \left(\frac{\mu (B_{\text{MF}} + B_{\text{extern}})}{k_B T} \right) \quad (3.30)$$

$$= M(0) B_J \left(\frac{\mu (\lambda M(T) + B_{\text{extern}})}{k_B T} \right) \quad (3.31)$$

Die für dieses Modell gemachten Annahmen führen dazu, dass lediglich der Zwischen-Temperatur-Fall ($0 < T < T_C$) korrekt beschrieben wird. Da in dieser Arbeit nur Temperaturen weiter unterhalb der Curie-Temperatur der verwendeten Materialien untersucht wurden und dieser Formalismus lediglich zur Abschätzung des Einflusses der Abnahme der Teilchenmagnetisierung verwendet wird, wird auf eine Beschreibung der Spinwellen-Theorie und der Theorie der kritischen Exponenten verzichtet. Die verwendeten Proben zeigen nach dieser Theorie auf Grund ihrer hohen Curie-Temperaturen nur eine geringe Abnahme der Sättigungsmagnetisierung im betrachteten Temperaturbereich. Der Einfluss liegt bei maximal 2%. Abb. 3.2 zeigt die Abnahme der nach diesem Modell berechneten spontanen Magnetisierung für die drei Ferromagnetika Nickel, Eisen und Kobalt.

3.10 Magnetische Anisotropie

Die Energiedichte in ferromagnetischen Systemen hängt von der erzwungenen Orientierung der Magnetisierung bezüglich eines von außen angelegten Magnetfeldes ab. Neben diesem extrinsischen Parameter gibt es besonders für nanoskalige eindomänige Teilchen eine Reihe von Proben-intrinsischen Parametern. Die leichten Achsen der Magnetisierung (die relativen Minima der Energiedichte) werden im Fall nichtwechselwirkender Teilchen und ohne externes Magnetfeld durch die *Form* des Kristalls (Partikels) und für kristalline Stoffe durch charakteristische sogenannte *leichte Achsen* bestimmt. Für kleine Teilchen ist das Verhältnis der Zahl der Atome an der Oberfläche zum Volumen sehr groß, weshalb auch *Oberflächeneffekte*, und damit die sogenannte Oberflächenanisotropie, wichtig werden. Diese drei Effekte haben je nach Probensystem unterschiedliche Bedeutungen. Ihr Einfluss wird in den nächsten Abschnitten mit den für die Diskussion der

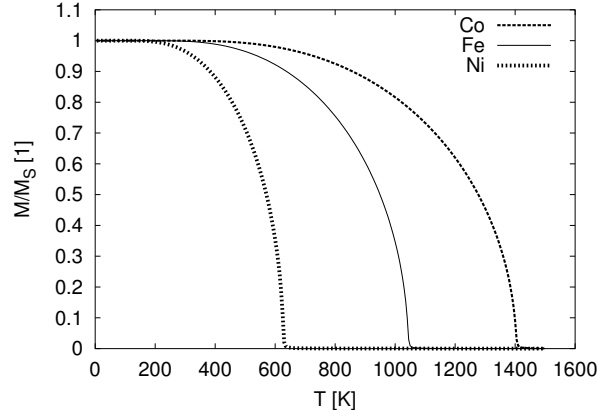


Abbildung 3.2: Dargestellt ist die normierte spontane Magnetisierung von Nickel, Eisen und Kobalt nach der Weiss'schen Molekularfeld-Theorie. Die Abnahme der Magnetisierung im Temperaturbereich von 5 bis 300 K ist für Nickel circa 2%. Bei Fe und Co liegen die Abweichungen unterhalb von 1%.

Proben wichtigen Parametern erläutert. Die vorgenannten Erscheinungen sind schon lange bekannt und die folgende Beschreibung inklusive der Formeln orientiert sich an dem Buch von E. Kneller (1962) [41].

3.10.1 Kristallanisotropie

Die freie Energie eines ungestörten ferromagnetischen Kristalls hängt von der Richtung der spontanen Magnetisierung bezüglich der Kristallachsen ab. Diese Erscheinung wird als Kristallanisotropie bezeichnet. Die Kristallanisotropie kommt unmittelbar in einer Orientierungsabhängigkeit der Magnetisierungsarbeit zum Ausdruck. Diejenigen Richtungen, in welchen die Magnetisierungsarbeit am kleinsten wird, sind die Richtungen der kleinsten freien Energie. Sie werden kristallografische Vorzugsrichtungen, Richtungen leichtester Magnetisierbarkeit oder einfach leichte Achse genannt. Dies sind stets die niedrig indizierten Richtungen, so z. B. für Eisen die $\langle 100 \rangle$ Richtungen, für Nickel die $\langle 111 \rangle$ Richtungen und für Kobalt die hexagonale Achse $[001]$.

Die oben angesprochene Magnetisierungsarbeit lässt sich als Formel für verschiedene Kristallstrukturen fassen. Z. B. für das hexagonale Kobalt, das in dieser Arbeit untersucht wird, ist der Ausdruck für die Anisotropieenergiedichte:

$$\mathbb{E} = K_0 + K_2 \sin^2(\theta) + K_4 \sin^4(\theta) + \dots \quad (3.32)$$

Dabei sind die K_i die Anisotropiekonstanten. Für die späteren Berechnungen hat der konstante Anteil K_0 keinen Einfluss, da nur Differenzen bei verschiedenen Winkeln Einfluss haben. Zusätzlich wird in dieser Arbeit K_2 und K_4 zusammengefasst zu einem Wert, da es nur um eine Abschätzung der effektiven Anisotropie gehen wird. Anisotropie hat in dieser Arbeit immer uniaxialen und bidirektionalen Charakter, sodass sich die Energiedichte schreiben lässt als

$$\mathbb{E} = K_{\text{effektiv}} \sin^2(\theta). \quad (3.33)$$

3.10.2 Formanisotropie

In einem Eindomänenteilchen wird durch Anlegen eines magnetischen Feldes lediglich die Richtung, nicht aber der Betrag des magnetischen Momentes geändert. Weicht die Form des Teilchens

von der Kugelform ab, sind zum Einstellen verschiedener Winkel der Magnetisierungen unterschiedliche Energien notwendig. Dies lässt sich allgemein zeigen für homogen magnetisierte Ellipsoide. Für den Fall eines Rotationsellipsoids mit den Hauptachsen a , b und c gelte $a > b = c$. Die Energiedichte (ohne winkelunabhängige Terme) im entmagnetisierenden Feld⁵ ist gegeben durch

$$\mathbb{E} = \frac{1}{2} M_S^2 (N_b - N_a) \sin^2 \phi. \quad (3.34)$$

Hierbei sind M_S die Sättigungsmagnetisierung des Teilchens, N_a und N_b die entmagnetisierenden Faktoren⁶ für die jeweiligen Achsen und ϕ der Winkel zwischen der a -Achse und der Richtung der Magnetisierung. Die Energiedichte hat für Rotationsellipsoide den gleichen funktionellen Zusammenhang wie die Kristallanisotropie-Energiedichte.

3.10.3 Oberflächenanisotropie

Die Oberfläche des Teilchens enthält oxidiertes Material sowie Domänengrenzen und weicht von der idealen Kugelform ab. Diese Eigenschaften äußern sich in einer verzerrten Energiekurve des Teilchens, die auch nicht zwangsläufig rotationssymmetrisch sein muss. Der Einfluss der Oberfläche wird mit abnehmendem Teilchendurchmesser größer. Bei Teilchen aus wenigen Tausend Atomen befinden sich einige hundert Atome in der Oberfläche. Qualitative Aussagen zum möglichen Einfluss der Oberflächenanisotropie auf das Verhalten kleiner Teilchen werden nach der Einführung von Eindomänenteilchen gemacht.

3.11 Eindomänenteilchen

In ferromagnetischen Materialien bilden sich im Allgemeinen Domänen aus. Dies sind Bereiche homogener Magnetisierung. Für einen Festkörper wird das Gesamtstreufeld durch die Ausbildung von Domänen mit entgegengesetzter Magnetisierung minimiert. Gleichzeitig nimmt die Domänenwandenergie zu.

Deshalb gibt es für jedes ferromagnetische Material eine kritische Größe, unterhalb derer es keine Blochwände mehr geben kann. Das Teilchen ist dann eindomänig. Typische kritische Größen für die Ferromagnetika Fe, Ni und Co sind im Anhang E.4 (s. S. 144) dokumentiert und liegen im Bereich um 10 nm. Bei den in dieser Arbeit behandelten Proben kann immer von der Eindomänigkeit der Teilchen ausgegangen werden.

Die magnetostatische Energie eines Eindomänenteilchens ist abhängig von der momentanen Richtung der Magnetisierung relativ zur leichten Achse (bei vorausgesetzter uniaxialer Anisotropie) und dem äußeren Feld (Zeemann-Term $\mu_P \cdot B \cdot \cos \phi$). Wird diese Energie durch Oberflächeneffekte beeinflusst, kann der Energieverlauf verzerrt sein. In Abb. 3.3 ist sowohl das ideale als auch das gestörte Verhalten angedeutet. Auf der linken Seite (a) ist der ungestörte Verlauf dargestellt. Neben den Minima, die durch Anisotropie und äußeres Feld (Zeemann-Term) gegeben sind, tauchen bei (b) weitere relative Nebenminima auf. Bei hohen Temperaturen ist dies nicht wichtig, da die kleinen Energiebarrieren thermisch aktiviert mit hoher Wahrscheinlichkeit übersprungen werden können, bei niedrigen Temperaturen ist dies jedoch nicht mehr der Fall und es muss mit einem Einfluss auf die Tieftemperaturmagnetisierung gerechnet werden.

⁵An der Oberfläche des Teilchens entstehen Pole, die ein Streufeld erzeugen, das im Inneren der Probe als Entmagnetisierungsfeld bezeichnet wird.

⁶Im Allgemeinen ist N ein Tensor.

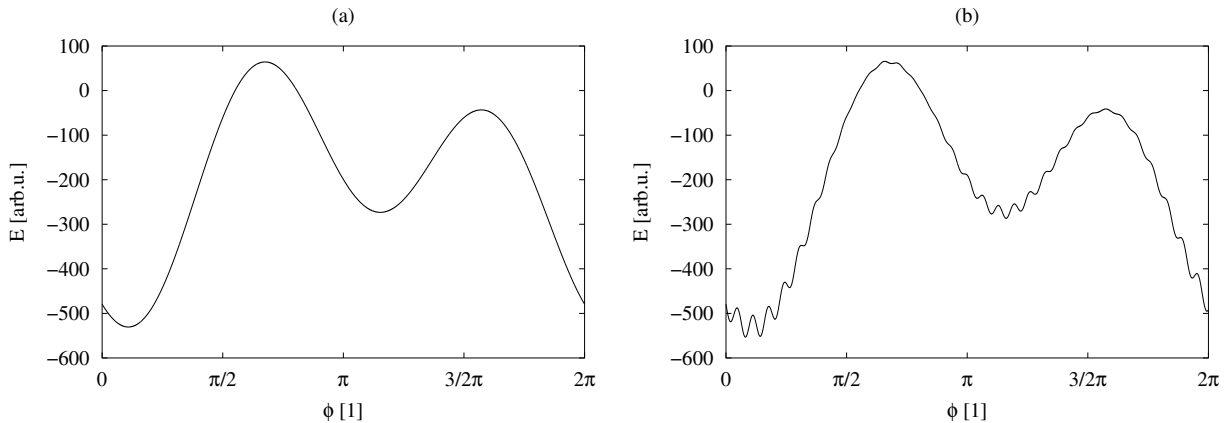


Abbildung 3.3: Andeutung einer Multiaxialität der Magnetisierung. Die Störung in Teil (b) wurde für dieses Bild durch eine Überlagerung einer zweiten Sinusfunktion erreicht. Es handelt sich lediglich um ein phänomenologisches Erklärungsmodell.

3.12 Ummagnetisierungsprozesse in Einbereichsteilchen

Im nachfolgenden Abschnitt werden Relaxationseffekte beschrieben, die auf gewissen Energieskalen ablaufen. Diese Energieskalen werden beeinflusst vom lokalen Ummagnetisierungsprozess im Teilchen. In diesem Abschnitt wird das „Wie“ der Ummagnetisierung beschrieben. Diese Prozesse wurden schon in 1962 von Kneller zusammengefasst [41]. Welcher Prozess am energetisch günstigsten ist und ablaufen wird, hängt von der Austauschwechselwirkung und der Teilchengröße ab. Für kleine Teilchen ist die homogene Rotation günstig, wohingegen bei größeren Teilchen eine inkohärente Ummagnetisierung bevorzugt wird (Aharoni [3, 4, 5], Richter [62]). In der Praxis wird

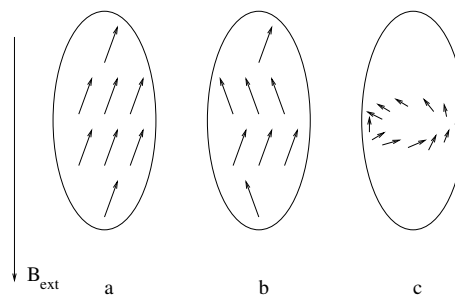


Abbildung 3.4: Ummagnetisierungsprozesse in kleinen Teilchen. (a) zeigt die kohärente Rotation (coherent rotation), (b) zeigt die Knickbildung (buckling) und (c) zeigt die Verwindung (curling).

immer der Mechanismus wirksam sein, der am energetisch günstigsten ist und damit die kleinste Koerzitivfeldstärke bringt.

Homogene Rotation: Die homogene Rotation ist der einfachste denkbare Ummagnetisierungsprozess. Dabei bleiben alle Atomspins während der Drehung kollinear und nehmen die neue Richtung an. Man spricht auch von kohärenter Rotation der Magnetisierung. Abb. 3.4(a) zeigt dies im Modell.

Buckling: Abb. 3.4(b) deutet den Buckling genannten Ummagnetisierungsprozess an. Dabei werden die Spins von verschiedenen Ebenen entgegengesetzt gekippt, wodurch ein Zickzack-Muster entsteht.

Curling: Abb. 3.4(c) zeigt andeutungsweise den Curling genannten Ummagnetisierungsprozess.

Mit den hier vorgestellten Messmethoden ist es nicht möglich, zwischen diesen Prozessen zu unterscheiden. Theoretisch ist jedoch die kohärente Rotation für die betrachteten Teilchen der energetisch günstigste Prozess.

3.13 Relaxation

Relaxation tritt in fast allen Bereichen der Physik auf und die Relaxationszeiten oder -raten sind typisch für bestimmte Systeme. Für die magnetischen Momente von kleinen Teilchen in Ferrofluiden gibt es mehrere Möglichkeiten zu relaxieren. Angestrebt wird bei der Relaxation immer der von den äußeren Gegebenheiten abhängige Gleichgewichtswert⁷ einer physikalischen Größe. Die für kleine Teilchen wichtigen Möglichkeiten werden hier vorgestellt.

3.13.1 Néelsche Relaxation

Befinden sich kleine Teilchen in einer Probe an einem bestimmten Ort mit einer bestimmten nicht veränderlichen Orientierung, so kann sich nur die Magnetisierungsrichtung des Teilchens ändern (räumlich fixierte Teilchen) [54]. Beispiele für Proben, in denen dieser Mechanismus zum Tragen kommt, sind z. B. Nickel-Teilchen in einer Aluminiumoxid-Restmatrix, Eisen-Teilchen in einer amorphen Eisen-Restmatrix oder Eisencarbid-Teilchen in einer Kohlenstoff-Matrix [34] und für *eingefrorene* Ferrofluide gilt dies ebenfalls.

Die Relaxationszeit τ_N ist stark von der Temperatur T und der Anisotropiebarriere der Teilchen abhängig:

$$\tau_N^{-1} = \begin{cases} f_0 \exp(-x) & \text{für } x \ll 1 \\ f_0 \sqrt{x} \exp(-x) & \text{für } x > 1 \end{cases} \quad (3.35)$$

wobei $x = \frac{KV_P}{k_B T}$ und K die Anisotropiekonstante, V_P das Volumen des Partikels, das zum magnetischen Moment beiträgt, und f_0 die Anlauffrequenz in der Größenordnung von 10^{11} s^{-1} ist.

3.13.2 Brownsche Relaxation

Sind die kleinen Teilchen frei beweglich wie zum Beispiel in einem Gas oder in einer Flüssigkeit, so kann zum erst genannten Relaxationsmechanismus zusätzlich noch die Beweglichkeit der Teilchen eine Rolle spielen. Speziell für alle in dieser Arbeit verwendeten Ferrofluide gilt folgendes:

Die verwendeten Lösungsmittel weisen keinen wohldefinierten Schmelzpunkt auf, sondern besitzen auf Grund ihrer Zusammensetzung aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln einen Schmelzbereich. Als Schmelzpunkt wird deshalb in dieser Arbeit die Temperatur bezeichnet, bei der die experimentelle Grenze für das Drehen beobachtet wird. Dazu ist folgende Messserie erforderlich: Es werden $M(T)$ -Messungen durchgeführt, und zwar ZFC//FW (zero field cooling // field

⁷Mit Gleichgewichtswert ist der Wert gemeint, der sich bei ansonsten konstanten Umgebungsbedingungen nach unendlich langer Wartezeit einstellen würde.

warming). Dabei ergibt sich (normalerweise) das erwartete Nano-Teilchen-Verhalten und zusätzlich abhängig vom Feld B_{ext} bei immer der gleichen Temperatur ein mehr oder weniger deutlicher Magnetisierungsanstieg (z. B. in Abb. 8.8 auf Seite 85 erkennbar). Dieser ist darauf zurückzuführen, dass sich die Teilchen drehen können und aus ihrer statistisch eingefrorenen Orientierung in eine geordnet, ausgerichtete Lage parallel zur Messrichtung kommen. So kann experimentell die Schmelztemperatur ermittelt werden. Für die nachfolgenden Messungen wird die Temperatur zur Unterbrechung des Kühlprozesses (z. B. ZFC/PHFC//FW) einige Kelvin tiefer gelegt, um sicherzugehen, dass keine Drehprozesse mehr stattfinden können. Sowohl für die Néelsche als auch für die Brownsche Relaxation können typische Relaxationszeiten für den Fall nicht wechselwirkender Teilchen angegeben werden. Für die Erweiterung dieser Theorie unter Verwendung von Wechselwirkungs- und Anisotropiemodellen sei auf die Literatur verwiesen [18, 19, 46, 52].

Für die Brownsche Relaxation von kugelförmigen Partikeln ergibt sich für die Relaxationszeit τ_B (s. Brown [39])

$$\tau_B^{-1} = \frac{k_B T}{3V_h \eta}, \quad (3.36)$$

wobei V_h das hydrodynamische Volumen eines Partikels und η die Viskosität des Ferrofluids bedeuten. Diese beiden Parameter bestimmen zusammen mit der Temperatur T die Relaxationszeit [1, 39].

Praktische Bedeutung erlangen diese Prozesse bereits in der Medizin: Werden Medikamente mittels kleiner Teilchen in den Körper gebracht und mit einem Magnetfeldgradienten an den Ort transportiert, an dem sie gebraucht werden, kann mit der Änderung der Relaxationszeit der Magnetisierung unterschieden werden, ob die Teilchen frei (im Blut) sind oder an Zellen „angedockt“ haben. Im angedockten Zustand ist die Brownsche Relaxation weitestgehend unterdrückt. Aktuelle Untersuchungen dazu gibt es von Eberbeck et al. [24].

3.14 Blocking-Verhalten

Blocking wird das Verhalten einer Probe genannt, wenn das Temperaturverhalten der Magnetisierung einer Probe durch die Anisotropie der Teilchen beeinflusst wird. Typischerweise wird Blocking-Verhalten nachgewiesen, indem die Probe ohne externes Feld abgekühlt und in einem kleinen externen Feld erwärmt wird, wobei die Messung der Magnetisierung erfolgt (ZFC//FW). Dabei steigt die Magnetisierung von nahe null auf einen endlichen Wert und beginnt wieder zu fallen für weiter steigende Temperaturen. Die Temperatur, bei der die maximale Magnetisierung erreicht wird, ist in der Literatur als Blocking-Temperatur T_B etabliert. Prinzipiell ist die Blocking-Temperatur abhängig vom Messzeitfenster der Untersuchungsmethode. Wird das Messzeitfenster kleiner, „sieht“ die Messmethode eventuell nicht das Überspringen der Energiebarriere und erst bei höheren Temperaturen stellt sich innerhalb des Messzeitfensters der thermodynamische Erwartungswert ein.

Die Blocking-Temperatur hängt von der (thermisch zu überwindenden) Energiebarriere ΔE und dem Messzeitfenster ab. Thamm hat in seiner Dissertation [72, S. 25 ff] diesen Zusammenhang erläutert und dabei eine anschauliche Erklärung für die Abhängigkeit vom Messzeitfenster gegeben. Der Zusammenhang ist folgender:

$$k_B \cdot T_B = \frac{1}{\alpha} \Delta E \quad (3.37)$$

$$\alpha = \begin{cases} 25-32 & \text{VSM oder SQUID – Magnetometrie} \\ 4-10 & \text{Mößbauereffekt} \end{cases} \quad (3.38)$$

3.15 Spin-Glas-Effekte

Obwohl der Spinglaszustand [56] bis heute nicht vollkommen klar abgegrenzt ist, kann doch folgende Formulierung gegeben werden [47]:

„Spinglas ist ein magnetischer Zustand eines Systems, bei dem die Wechselwirkungen der magnetischen Momente untereinander aufgrund von Unordnung in Konflikt miteinander stehen, so dass es zu einer völlig zufälligen, nicht periodischen, glasartigen Anordnung der Spins kommt.“

Die besonderen Eigenarten der Spingläser äußern sich z. B. in einer extrem breiten Verteilung der Relaxationszeiten, der Abhängigkeit der Eigenschaften von der magnetischen Vorgeschichte (Irreversibilität) und vom Alter des Systems (Aging-Effekt) sowie Langzeitrelaxationsverhalten [17, 22, 74].

Gefrorene Ferrofluide sind häufig auf Spinglas-Verhalten untersucht worden [20, 23, 29]. Mit den neuen im Weiteren vorgestellten Messführungen dieser Arbeit wird dieses Verhalten jedoch gezielt unterdrückt.

3.16 Einfluss der Messdauer auf die Ergebnisse

Magnetisierungsmessungen, die mit einem SQUID-Magnetometer durchgeführt werden, sind eine relativ langsame Messmethode. Die typische Messzeit für einen Punkt beträgt 1 s. Andere Messmethoden wie zum Beispiel der Mößbauereffekt haben ein wesentlich kürzeres Messzeitfenster (10^{-9} s). Deshalb kann abhängig von der Messmethode bei gleichen Temperaturen in einem Fall eine Gleichgewichtsmagnetisierung gemessen werden, während bei der Messmethode mit dem kürzeren Messzeitfenster noch Relaxation oder Blocking-Verhalten beobachtet wird.

Für die hier vorgestellten Magnetisierungsmessungen wurde der Einfluss der Messzeit untersucht, indem an einer Probe die gleiche Messführung mehrmals mit verschiedenen Temperaturrampen (1 bis 6 K/min) gemessen wurde. Die Abweichungen dabei waren sehr gering und nahe dem Rauschen der Messungen.

Bei der Darstellung der Messapparatur wird noch einmal auf diesen Punkt eingegangen.

3.17 Exchange-bias-Effekt

Die untersuchten Teilchen sind in der Regel nicht rein, sondern auf Grund des Herstellungsprozesses bereits oberflächen-oxidiert. Die metallischen Oxide zeigen häufig Antiferromagnetismus. Werden Schichten von Antiferromagneten und Ferromagneten zusammengebracht, kommt es zu einem „Pinning“ genannten Effekt. Der Ferromagnet spürt dabei das Feld der ersten Lage der Atome des Antiferromagneten und richtet sich dementsprechend aus [25, 66, 84].

Dieser Effekt tritt in kleinen Teilchen ebenfalls auf. Da die Begrenzungsfläche zwischen Ferromagnet (Kern) und Antiferromagnet (Hülle) hier nicht eben ist und die Oberfläche mit Sicherheit Rauigkeiten aufweisen wird, ist eine exakte mathematische Behandlung schwierig. Es ist aber mit dem folgenden Messverfahren möglich, das Vorhandensein einer antiferromagnetischen Hülle nachzuweisen. Die Magnetisierung der Hülle wird durch Anlegen eines großen Feldes (± 5 T während des Abkühlens) „gepinnt“, das heißt sie bekommt eine Vorzugsrichtung. Bei tiefen Temperaturen verursacht dann die so vorzugs-orientierte Oxidhülle am Kern des Nano-Teilchens ein zusätzliches

Magnetfeld (Größenordnung 100 mT). Dies bewirkt eine Verschiebung der Hysteresekurve auf der B -Achse zu negativen bzw. positiven Werten. Als Beispiel sind solche Messungen an einem Ferrofluid in Abb. 3.5 vorgestellt.

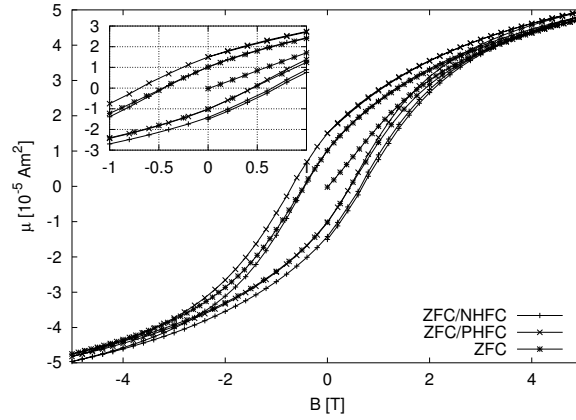


Abbildung 3.5: Exchange-bias-Effekt an NC75-ODCB.

3.18 Entmagnetisierender Faktor

Der Zusammenhang zwischen dem effektiv wirksamen Feld und dem extern angelegten Feld bei Magnetisierungsmessungen wird über den *entmagnetisierenden Faktor* N (i.A. handelt es sich um einen Tensor) gegeben und wie bei Kneller [41, S. 97 ff] dargestellt.

$$B_{\text{effektiv}} = B_{\text{extern}} - \mu_0 N \cdot M \quad (3.39)$$

Der entmagnetisierende Faktor wird durch die Probengeometrie bestimmt. Eine einfache Korrektur um dieses Entmagnetisierungs-Feld ist jedoch nur im Falle einer homogenen Probenmagnetisierung ellipsoidförmiger Proben möglich. Das entmagnetisierende Feld $\mu_0 \cdot H_{\text{entmag}}$ wird durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen hervorgerufen. Hieran ist schon erkennbar, dass es im einfachen Fall einer parallel zum externen Feld orientierten langen magnetischen Nadel gegen Null streben sollte. Im Fall einer senkrecht zum externen Feld stehenden dünnen Platte sollte $N=1$ sein, für eine Kugel ist er in jeder Richtung $1/3$.

In Praxi treten aber selten diese extremen Grenzfälle auf. In der Arbeit von Osborn [55] sind für verschiedene rotationssymmetrische Ellipsoide entlang einer Hauptachse die entmagnetisierenden Faktoren zu

$$N = 4\pi \left(\frac{\pi}{4m} \right) \left(1 - \frac{4}{\pi m} \right) \quad (3.40)$$

abgeschätzt worden. Dabei ist $m = a/c$ das Verhältnis der Hauptachsen, wobei a die Länge der Hauptachse in Richtung der Symmetrieachse innerhalb des Ellipsoiden und c die Länge einer Hauptachse senkrecht dazu ist.

Von Tandon et al. [70, 71] gibt es Erweiterungen sowohl numerischer als auch analytischer Art für eine Erweiterung des Entmagnetisierungstensors auf eindomänige Teilchen mit willkürlicher Form. Akishin et al. [7] beschäftigen sich mit dem entmagnetisierenden Faktor für zylindrische und rechtwinklige Säulen.

Als offensichtlichste Auswirkung des entmagnetisierenden Feldes ist die Scherung von Hysteresekurven M vs. B zu nennen, wobei die Koerzitiv-Feldstärke jedoch unbeeinflusst bleibt.

Der entmagnetisierende Faktor ist außerdem abhängig von der Probentextur, die bei Ferrofluiden durch Feldanlegen und Einfrieren beeinflusst werden kann. In dieser Arbeit ist die Probenform immer zylindrisch. Der verwendete Probenbecher, der die Form der Probe vorgibt, ist im Anhang dargestellt (Abb. F.1).

3.19 Die bei Magnetisierungsmessungen verwendeten Prozeduren

In der Literatur haben sich viele Abkürzungen etabliert, die im englischen wie auch im deutschen Sprachgebrauch verwendet werden. So steht zum Beispiel *ZFC* für zero field cooling (Null-Feld-Kühlen). Da diese Begriffe wie gesagt etabliert sind, wird hier auf eine weitere Übersetzung ins Deutsche verzichtet und mit den englischen Abkürzungen gearbeitet. In der AG von Prof. Hesse kommen zusätzlich einige Begriffe hinzu, die spezielle Messverfahren in Bezug auf Systeme von kleinen Teilchen beschreiben [32, 33, 34, 49]. Diese neuen Messverfahren, die eine definierte experimentelle Handhabung von Nano-Teilchen-Systemen ermöglichen, finden auch in dieser Arbeit ausführlich Verwendung. Deshalb werden sie mit ihren Abkürzungen im Folgenden beschrieben.

3.19.1 Verschiedene LTMS

Bei Magnetisierungsmessungen als Funktion der Temperatur wird die Probe im Magnetfeld oder auch ohne auf eine tiefe Temperatur (typisch 5 K) abgekühlt. Zu jedem Kühlprozess gehört ein Tieftemperaturmagnetisierungszustand. Hesse et al. [33] haben dafür den Begriff „low temperatur magnetic state“ (LTMS) geprägt. Die im Folgenden beschriebenen Messführungen haben eines gemeinsam: Die eigentliche Messung geschieht beim field warming (FW). Während des Abkühlens wird häufig aus Zeitgründen sogar auf die Aufnahme von Messwerten verzichtet.

Der Tieftemperaturmagnetisierungszustand von Nano-Partikelsystemen kann durch ein äußeres Feld gezielt und definiert beeinflusst werden. Während der Betrag des magnetischen Momentes eines Teilchens konstant bleibt⁸, kann die Richtung und damit die Projektion auf die Messrichtung verändert werden.

Bei Ferrofluiden gibt es zusätzlich die Möglichkeit, die magnetischen Teilchen mit einem Magnetfeld zu drehen⁹. Diese Möglichkeit besteht jedoch nur in der flüssigen Phase. Unterhalb des Schmelzbereichs ist die Viskosität des Trägermaterials so hoch, dass eine Bewegung der Teilchen ausgeschlossen ist. Es wird bewußt nicht vom Schmelzpunkt gesprochen, da die Lösungsmittel typischerweise Mixturen verschieden langkettiger Kohlenwasserstoffverbindungen sind und deshalb keine definierte Erstarrungstemperatur aufweisen, sondern von einem Schmelzbereich ausgegangen werden muss.

Die Kühlprozeduren mit den resultierenden Tieftemperaturmagnetisierungszuständen (LTMS) sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst, die zum Nachschlagen verwendet werden kann. Da die LTMS aber von großer Bedeutung für die Experimente dieser Arbeit sind, werden sie hier ausführlich

⁸Temperatureffekte, die das magnetische Moment der Teilchen verringern, bleiben für diese Betrachtung unberücksichtigt, da die Curie-Temperaturen der untersuchten Materialien groß sind verglichen mit der maximalen Mess-temperatur.

⁹Die Nano-Partikel in der Probe verhalten sich dann wie kleine Dipole, die sich in Feldrichtung orientieren.

erläutert. Der Anschauung dienen kann bei der Erläuterung der LTMS die Abb. 3.6. Beschrieben wird nur die Prozedur beim Kühlen, das Erwärmen erfolgt immer in einem kleinen Feld, das B_{FW} genannt wird. Bei den Abkürzungen der Kühlprozeduren bedeutet „/“ einen Wechsel der Bedingungen während des Kühlens bei einer Temperatur, die unterhalb des Schmelzbereichs der Trägerflüssigkeit liegt. Dieser wurde für die Beschreibung immer zu 150 K gewählt. „//“ markiert den Übergang vom Kühlen zum Heizen, der üblicherweise bei 5 K gelegt wurde.

ZFC//FW, zero field cooling // field warming: Die Probe wird ohne externes Feld gekühlt bis 5 K. Es resultiert eine statistische Orientierung der Magnetisierungsvektoren der Teilchen und eine Gesamtmagnetisierung nahe null. Für Ferrofluidproben muss zusätzlich erwähnt werden, dass auch die leichten Achsen statistisch orientiert eingefroren werden.

ZFC/FC//FW, zero field cooling / field cooling // field warming: Hierbei handelt es sich um eine Abwandlung der in der Literatur häufig verwendeten Kühlprozedur FC. Sie hat nur für Ferrofluid-Proben Bedeutung. Die Probe wird ohne externes Feld unter ihren Schmelzbereich gekühlt, wobei die Partikel mit einer statistischen Verteilung ihrer leichten Achsen eingefroren werden. Danach wird in dem Feld bis 5 K weitergeköhlt, in dem die Probe danach auch wieder erwärmt wird.

FC//FW, field cooling // field warming: Die Probe wird im selben Feld gekühlt wie erwärmt. Für Ferrofluide ist diese Prozedur absolut ungeeignet, da je nach Kühlfeld verschieden texturierte Proben erzeugt werden, sodass die Messungen untereinander nicht vergleichbar sind.

PHFC//FW, positive high field cooling // field warming: Die Probe wird in einem Feld von 2 T von 300 bis 5 K gekühlt. Die Probe ist im quasiparamagnetischen Zustand [33]. Das Feld wird so groß gewählt, dass die Anisotropiebarriere auf jeden Fall überwunden wird. Typischerweise werden hierfür Felder von 1 bis 5 T verwendet. Die Magnetisierung jedes Partikels hat einen positiven Beitrag zur Gesamtmagnetisierung. Beim Erwärmen muss (im Stoner-Wohlfarth-Bild) eine Energiebarriere überwunden werden, damit die Magnetisierung *abnehmen* kann. Die Magnetisierung kann mit zunehmender Temperatur nur abnehmen, weshalb die Magnetisierungskurve auf den ersten Blick wie die eines Paramagneten aussieht (deshalb auch die Bezeichnung quasiparamagnetischer Zustand). Bei Ferrofluiden ergibt sich zusätzlich eine Ausrichtung der leichten Achsen der Partikel parallel zum externen Feld. Für ein Zurückflippen der Magnetisierung muss die *maximale* Energiebarriere überwunden werden.

ZFC/PHFC//FW, zero field cooling / positive high field cooling // field warming: Die Probe wird ohne externes Feld unter ihren Schmelzbereich gekühlt, wobei die Partikel mit einer statistischen Verteilung ihrer leichten Achsen eingefroren werden. Weitergeköhlt wird in einem Feld von 2 T. Dadurch wird wiederum der quasiparamagnetische Zustand eingestellt. Die Energiebarrieren für das Zurückflippen sind jedoch verschieden hoch (siehe dazu später auch den Abschnitt 4.2 zur switching-field-distribution).

NHFC//FW, negative high field cooling // field warming: Die Probe wird in einem hohen negativen Feld (-2 T) eingekühlt (negativ bedeutet, dass das Feld entgegengesetzt zur späteren Messrichtung steht). Bei Ferrofluidproben wird sowohl eine Ausrichtung der leichten Achsen als auch eine Ausrichtung der magnetischen Momente erreicht. Beim FW müssen alle magnetischen Momente die Energiebarriere überwinden, um sich in Feldrichtung zu stellen. Die Energiebarriere ist bei der induzierten Richtung der leichten Achsen gerade maximal (Gl. 4.3).

ZFC/NHFC//FW, zero field cooling / negative high field cooling // field warming: Die Probe wird ohne externes Feld unter ihren Schmelzbereich gekühlt, wobei die Partikel mit einer statistischen Verteilung ihrer leichten Achsen eingefroren werden. Weitergeköhlt wird in einem Feld von -2 T. Beim FW sind alle Teilchen bestrebt, ihre Energiebarriere zu überwinden, die je nach Orientierung von der maximalen Energiebarriere (s. NHFC//FW) abweicht.

Tabelle 3.1: Verwendete Kühlprozeduren an den Magnetometern und erreichte Tieftemperaturmagnetisierungszustände (LTMS) mit ihren Abkürzungen.

Abkürzung	Messprozedur	LTMS
ZFC//FW	$300\text{ K} \xrightarrow{B=0\text{ T}}; 5\text{ K} \xrightarrow{B_{FW}} 300\text{ K}$	statistisch angeordnete leichte Achsen und Magnetisierungsvektoren
PHFC//FW	$300\text{ K} \xrightarrow{B=2\text{ T}} 5\text{ K}; 5\text{ K} \xrightarrow{B_{FW}} 300\text{ K}$	texturierte Probe (die leichten Achsen der Partikel sind parallel zum äußeren Feld ausgerichtet), Sättigung in positiver Richtung
ZFC/PHFC//FW	$300\text{ K} \xrightarrow{B=0\text{ T}} 150\text{ K}, 150\text{ K} \xrightarrow{B=2\text{ T}} 5\text{ K}; 5\text{ K} \xrightarrow{B_{FW}} 300\text{ K}$	statistisch angeordnete leichte Achsen, aber ausgerichtete Magnetisierungsvektoren
NHFC//FW	$300\text{ K} \xrightarrow{B=-2\text{ T}} 5\text{ K}; 5\text{ K} \xrightarrow{B_{FW}} 300\text{ K}$	texturiert und gesättigt in negativer Richtung
ZFC/NHFC//FW	$300\text{ K} \xrightarrow{B=0\text{ T}} 150\text{ K}, 150\text{ K} \xrightarrow{B=-2\text{ T}} 5\text{ K}; 5\text{ K} \xrightarrow{B_{FW}} 300\text{ K}$	statistisch angeordnete leichte Achsen, aber ausgerichtete Magnetisierungsvektoren

3.19.2 Einfluss der Messprozeduren auf die Wechselwirkung

Weisen die Teilchen eine statistische Orientierung der leichten Achsen auf, sind auch die Dipolfelder der Teilchen statistisch orientiert, und die am Ort eines Teilchens in der Probe erzeugten Felder schwächen sich im Mittel, während es bei ausgerichteten Dipolen zu einer verstärkenden Überlagerung kommt. Zusätzlich stellt sich die Frage, ob es beim Anlegen eines Feldes im flüssigen Zustand zu Kettenbildung kommt und dieser Zustand eingefroren wird. Im Rahmen dieser Arbeit war es nicht möglich, Elektronenmikroskopbilder der Teilchen in der flüssigen oder eingefrorenen Phase anzufertigen, hierzu mussten die Fluide immer eingetrocknet werden¹⁰. Dann sind jedoch Kettenbildungen im Lichtmikroskop als Interferenzbild (Ketten wirken als Gitter) zu erkennen [78] und die Abstände werden wesentlich kleiner, als sie im Mittel in der Flüssigkeit wären.

¹⁰Lediglich Butter [16] beschäftigt sich mit der direkten Sichtbarmachung von Dipol-Wechselwirkung im fluiden Zustand mittels Cryo-TEM.

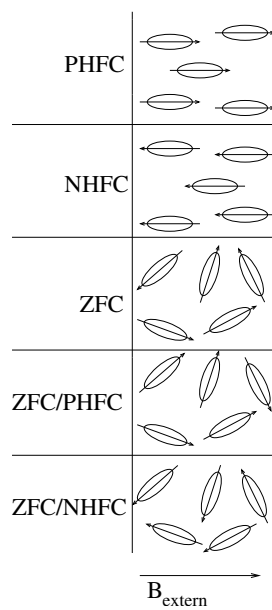


Abbildung 3.6: Dargestellt ist ein „Fünf-Teilchen-Modell“ für ausgesuchte Tieftemperaturmagnetisierungszustände. Die Messrichtung ist die des eingezeichneten Feldes B_{extern} . Die LTMS haben idealen Charakter, da bei der Beschreibung von *nichtwechselwirkenden* Teilchen ausgegangen wird.

4 Stoner und Wohlfarth: Das Modell und seine Erweiterungen

Auf Grund der enormen Bedeutung, die das Stoner-Wohlfarth-Modell für das Verständnis magnetischer Eigenschaften in den letzten 50 Jahren gewonnen hat, wird es in dieser Arbeit in einem Extra-Kapitel behandelt. Die in der aktuellen Literatur zur Magnetisierung oder Suszeptibilität von Nano-Teilchen am häufigsten zitierte Arbeit ist die von Stoner und Wohlfarth [67]. In dieser wird ein $T = 0$ -Modell vorgeschlagen, mit dem hohe Koerzitivfeldstärken in Materialien mit Ausscheidungen („particles“ oder „islands“) beschrieben werden. Es wird Eindomänigkeit der Ausscheidungen vorausgesetzt und grundsätzlich ohne thermische Fluktuationen gerechnet, so dass nur das externe Feld die Magnetisierung beeinflusst. Die Arbeit von Stoner und Wohlfarth wurde unverändert 1991 in einem weiteren Journal (IEEE) noch einmal veröffentlicht, um sie einer breiteren Gruppe anwenderfreundlich zur Verfügung zu stellen [68]. In der Zitatenliste gefolgt wird diese von Arbeiten von Néel [54] und Brown [37, 38, 39], die unter anderem Relaxationsmechanismen behandelt haben.

In der Literatur wird häufig von Stoner-Wohlfarth-Partikeln synonym für Nano-Teilchen oder Eindomänenteilchen gesprochen. Die genaue Definition beachtet die folgenden Punkte:

- Die Teilchen sind eindomänig.
- Eine Änderung der Magnetisierungsrichtung erfolgt nur über die homogene Rotation. Das Gesamtmoment des Teilchens ist damit konstant.
- Die Teilchen haben uniaxiale Anisotropie.
- Schaltvorgänge (das heißt Ummagnetisierungen) gehen unendlich schnell vonstatten.
- Die Teilchen haben keine Wechselwirkung untereinander.

Abbildung 4.1 zeigt ein Modell für ein solches Stoner-Wohlfarth-Teilchen und den zugehörigen Energieverlauf bei Variation der Magnetisierungsrichtung.

Dieses Kapitel gliedert sich wie folgt:

Es wird das Schaltfeld für die Ummagnetisierung von Stoner-Wohlfarth-Teilchen definiert. Für die Bestimmung einer Schaltfeldverteilung in einer realen Probe wird eine bei der Auswertung verwendete Messprozedur vorgestellt. Der Thamm-Hesse-Plot [73], der Abweichungen vom idealen Stoner-Wohlfarth-Verhalten beschreibt, wird kurz erläutert. Außerdem wird das Problem der Entmagnetisierung einer Probe angesprochen, das beim Reproduzieren von Messungen eine große Rolle spielt. Es schließt sich die Beschreibung eines neuen, in dieser Arbeit entwickelten Modells zur Bestimmung der Magnetisierung von Teilchensystemen, in denen thermische Fluktuationen eine untergeordnete Rolle spielen, an.

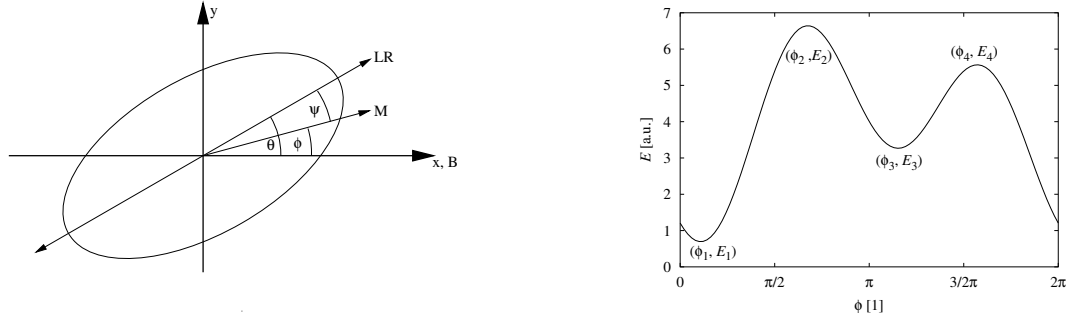


Abbildung 4.1: Skizze eines Stoner-Wohlfarth-Teilchens mit den später verwendeten Winkelbezeichnungen (linker Teil). Im rechten Teil ist der Energieverlauf eines solchen Teilchens im äußeren Magnetfeld gezeichnet.

4.1 Schaltfeldbestimmung im Stoner-Wohlfarth-Bild

Die Energiedichte \mathbb{E} eines Einbereichsteilchens im Stoner-Wohlfarth-Bild im äußeren Magnetfeld hängt von fünf Faktoren ab: Der Anisotropiekonstanten K und der Sättigungsmagnetisierung M_0 des Materials, dem Winkel θ zwischen der leichten Achse und dem äußeren Magnetfeld, der Größe des äußeren Feldes selbst und dem Winkel ϕ zwischen der Gleichgewichts-Magnetisierung und dem äußeren Feld:

$$\mathbb{E} = -M_0 \cdot B \cos \phi - K \cdot \cos^2(\phi - \theta). \quad (4.1)$$

Für kleine Felder B hat die Energiedichte zwei Minima (s. dazu Abb. 4.1). Als Schaltfeld B_s wird das Feld bezeichnet, bei dem es nur noch ein Minimum des Energieverlaufs gibt. Die Probe ist dann gesättigt. Mathematisch berechnen lässt sich dieses Feld aus den beiden Bedingungen

$$\frac{d\mathbb{E}}{d\phi} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{d^2\mathbb{E}}{d\phi^2} = 0. \quad (4.2)$$

Zwei von den fünf Parametern werden dabei eliminiert und das Schaltfeld ergibt sich zu [72]:

$$B_s = \frac{2K}{M_0} (\cos^{2/3} \theta + \sin^{2/3} \theta)^{-3/2}. \quad (4.3)$$

Diese Rechnung beinhaltet keinerlei thermische Anregungen, die das Schalten unterstützen könnten. Dies und die Tatsache, dass das so berechnete Schaltfeld nicht vom Teilchenvolumen abhängig ist, machen Erweiterungen notwendig bzw. müssen in der Interpretation von Messergebnissen berücksichtigt werden¹.

Entscheidend für die Amplitude von B_s ist der Wert $\frac{2K}{M_0}$, der auch gleichzeitig der Maximalwert ist. Aus Symmetriegründen muss nur der Bereich von null bis $\frac{\pi}{2}$ betrachtet zu werden. Für Bulk-Werte K und M_0 von Kobalt, Eisen und Nickel ist der Verlauf von B_s in Abb. 4.2 dargestellt (keine zusätzliche Oberflächen- oder Formanisotropie).

4.2 Bestimmung der switching-field-distribution (SFD)

Im Experiment findet sich immer eine Verteilung des oben genannten Schaltfeldes auf Grund von verschiedenen Orientierungen leichter Achsen aber auch Größenverteilung der Partikel, Ober-

¹In der Literatur wird für die Untersuchung des Umklappverhaltens einzelner Partikel häufig die Monte-Carlo-Simulationsmethode verwendet [44].

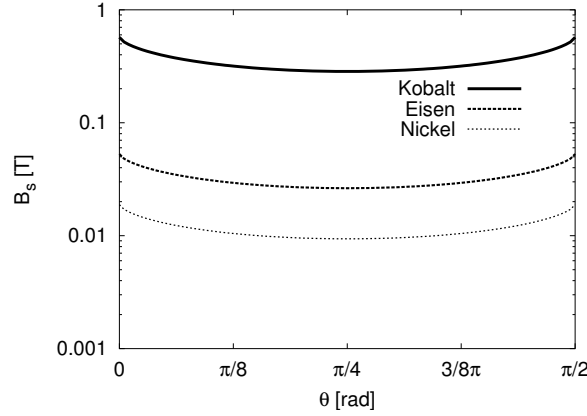


Abbildung 4.2: Die Abhängigkeit des Schaltfeldes für $T = 0$ ist für Eisen, Kobalt und Nickel dargestellt. Zur Berechnung wurde die Gl. 4.3 mit den Bulkwerten (s. S.144) verwendet.

flächeneffekten und ihren Einflüssen auf die Anisotropie. Deshalb ist die experimentelle Bestimmung dieser *switching-field-distribution* genannten Größe wichtig.

Im Weiteren wird für die switching-field-distribution die Abkürzung SFD verwendet. Die SFD ist eine charakteristische Größe für ein System aus Nano-Partikeln, da sie sowohl Information über die Teilchengröße, die Teilchenanisotropie als auch die Teilchenwechselwirkung enthält. Gemessen werden kann sie nur bei endlichen Temperaturen, was bei der Anwendung des im vorherigen Abschnitt gesagten berücksichtigt werden muss. Bei der hier diskutierten Vorgehensweise wird der Einfluss der Wechselwirkung nicht beachtet, sondern die Partikeln als nichtwechselwirkende Teilchen mit uniaxialer Anisotropie, Verteilung der leichten Achsen und einer Teilchengrößenverteilung angesehen.

Wie kann die SFD an einem Teilchensystem bestimmt werden? Es gibt dazu mehrere Möglichkeiten. Zwei davon werden hier kurz vorgestellt.

Die erste Möglichkeit findet sich bei Pfeiffer [59]. Dort wird folgende Prozedur vorgeschlagen: Ausgehend von einer entmagnetisierten Probe wird ein Feld B_{aufmag} angelegt und anschließend wieder auf null heruntergefahren. Bei Feld $B = 0$ wird das magnetische Moment gemessen und als Remanenz $\mu_{\text{rem}}(B_{\text{aufmag}})$ bezeichnet. Diese Remanenz wird für verschiedene Felder B_{aufmag} gemessen. Für größere Felder wird hierbei das magnetische Moment von immer mehr Partikeln in die Feldrichtung „geschaltet“. Beim Abschalten des Feldes erfolgt nicht der reversible Rücksprung, sondern das magnetische Moment bleibt zumindest in dem Minimum des Energieverlaufs², das einen positiven Anteil zum Gesamtmoment der Probe beiträgt. Ein Ausschnitt der zur Messung der SFD verwendeten Prozedur kann in der Abbildung 4.3 betrachtet werden. Um aus dem remanenten magnetischen Moment die SFD zu bestimmen, wird die Ableitung des remanenten magnetischen Momentes nach dem zur Aufmagnetisierung verwendeten Feld gebildet:

$$\text{SFD}(B_{\text{aufmag}}) = \frac{d\mu_{\text{rem}}}{dB_{\text{aufmag}}} \quad (4.4)$$

Die zweite Möglichkeit zur Bestimmung der SFD geht auf Barandiaran et al. [8] zurück. Bei dieser Prozedur wird zur Bestimmung der SFD die Neukurve μ_{ic} benötigt und zweimal nach dem äußeren

²Vergleiche hierzu auch den Abschnitt zur Diskussion der Energieminima bei Stoner-Wohlfarth-Teilchen auf Seite 35 und das Schaltfeld eines Einzelteilchens.

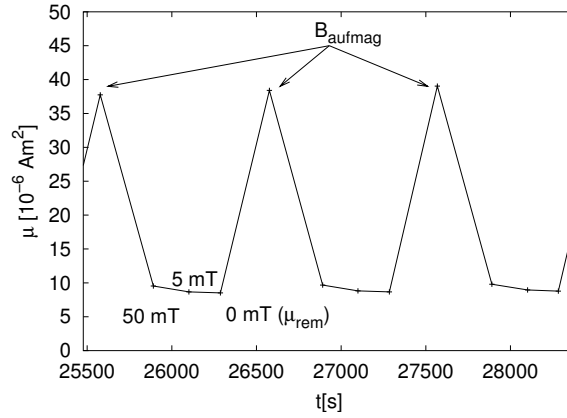


Abbildung 4.3: Gezeigt wird das magnetische Moment bei der Messsequenz zur Bestimmung der SFD über der Messzeit. Das Feld wird schrittweise auf null gefahren, damit es nicht – oder nur zu kleinen – Überschwüngen kommt. μ_{rem} bezeichnet die Remananz nach Anlegen des Feldes B_{aufmag} .

Feld differenziert:

$$\text{SFD}(B) = -B \cdot \frac{d^2 \mu_{\text{ic}}(B)}{dB^2}. \quad (4.5)$$

Bei der Herleitung dieser Funktion werden als Näherung nur die Anisotropien senkrecht zur Feld- und damit Messrichtung beachtet. Im Fall der unter externer mechanischer Spannung getemperten Proben wie sie in [8] beschrieben werden kann von einer solchen Ausrichtung der Anisotropieachsen ausgegangen werden, im Allgemeinen ist diese Annahme jedoch nicht erfüllt. Deshalb wird diese Methode bei der Auswertung nur einmalig zum Vergleich herangezogen. Außerdem ist die numerische Bildung der zweiten Ableitung aus Messdaten ein Prozess, bei dem das Rauschen der Messung eine große Rolle spielt, sodass zusätzliche, nachträgliche Mittelungsschritte vorgenommen werden müssen.

4.3 Thamm-Hesse-Plot

Thamm und Hesse haben 1996 [72, 73] vorgeschlagen, die vollständige Hysteresekurve einer entmagnetisierten Probe mit Neukurve zu messen, das Ergebnis in fünf gleich lange Teile aufzuteilen und aus drei der fünf Teile die unten definierte Abweichung $\Delta\mu$ zu bestimmen. Die Nomenklatur ist wie folgt:

μ_{ic} initial curve: Die Neukurve, die sich für eine entmagnetisierte Probe ergibt. Magnetfeldänderung $0 \rightarrow B_{\text{max}}$.

μ_{uc} upper curve: Die Kurve $B_{\text{max}} \rightarrow 0$.

μ_3 Wird nicht verwendet $0 \rightarrow -B_{\text{max}}$.

μ_4 Wird nicht verwendet $-B_{\text{max}} \rightarrow 0$.

μ_{lc} lower curve: $0 \rightarrow B_{\text{max}}$.

Die Abweichung lautet:

$$\Delta\mu := \mu_{ic} - \frac{1}{2} (\mu_{uc} + \mu_{lc}). \quad (4.6)$$

Thamm und Hesse konnten zeigen, dass diese Art der Auftragung ähnliche Ergebnisse liefert wie die von Henkel [31] vorgeschlagene Prozedur, die jedoch sehr viel aufwändiger bei der Durchführung der Messung ist.

Für ideale Stoner-Wohlfarth-Partikel ist die Abweichung $\Delta\mu$ gerade null. Für eine Wechselwirkung, die das Aufmagnetisieren behindert, ist $\Delta\mu < 0$. Für Teilchen mit kubischer Anisotropie (keine Stoner-Wohlfarth-Teilchen) wird $\Delta\mu > 0$ erwartet. Daraus ist schon ersichtlich, dass die Auftragung nicht eindeutig zwischen Wechselwirkungs- und Anisotropieeinflüssen zu identifizieren vermag, da sich zwei Einflüsse im Extremfall aufheben können. Es handelt sich hierbei also um ein notwendiges, aber nicht um ein hinreichendes Kriterium für Stoner-Wohlfarth-Verhalten. Für weitere Details sei auf die Literatur verwiesen [72].

4.4 Entmagnetisierung

Die Reproduzierbarkeit von Messungen ist natürlich ein allgemein wichtiger und notwendiger Aspekt in der Forschung. Für den Magnetismus bedeutet dies, dass die Messungen vom immer gleichen Anfangs-Zustand aus gemacht werden können müssen. Auf Grund von Domänenbildung kann es unmöglich sein, eine Probe wieder vollständig zu entmagnetisieren [72].

Das Einprägen von Strukturen mit großen externen Magnetfeldern kann durch Ausschalten des Feldes nicht immer rückgängig gemacht werden. Die ideale Methode zur Entmagnetisierung ist, die Probe über ihre Curie-Temperatur zu erwärmen und im Nullfeld abzukühlen. Dadurch wird ein reproduzierbarer Anfangs-Zustand hergestellt.

Viele Proben werden durch diese nötige Überschreitung der Curie-Temperatur des Materials aber zerstört oder zumindest in ihrer Struktur irreversibel verändert [35].

Ferrofluide bieten hier eine viel einfachere Methode der Entmagnetisierung: Beim Überschreiten des Schmelzpunktes können die Teilchen sich frei bewegen und wenn von außen kein externes Feld anliegt, sorgt die Brownsche Molekularbewegung für eine annähernd statistische Verteilung der Abstände und Orientierungen der Teilchen. Da die einzelnen Teilchen nur eine Domäne enthalten, ist die Probe somit vollständig entmagnetisiert. Eingefrorene Ferrofluide können aber auch durch Wechselfelder entmagnetisiert werden und die Ergebnisse der verschiedenen Prozesse (thermisch beziehungsweise durch ein Wechselfeld) können verglichen werden. In [72, 73] wird der Thamm-Hesse-Plot als ein einfaches Kriterium für die Größe der Wechselwirkung zwischen den Partikeln der Probe (oder allgemeiner als Abweichung zum idealen Stoner-Wohlfarth-Verhalten) eingeführt. In Abb. 4.4 ist der Thamm-Hesse-Plot für die Probe NC75-ODCB bei $T = 5$ K dargestellt; zum einen nach idealer thermischer Entmagnetisierung, zum anderen nach Wechselfeld-Entmagnetisierung. Für die thermisch entmagnetisierte Probe ergibt sich der typische, glatte Verlauf, bei dem Plot der mit einem Wechselfeld entmagnetisierten Probe sind sofort die beim Entmagnetisieren gemachten „Schritte“ zu erkennen. Der Entmagnetisierungsprozess ist in gewisser Weise in die Probe „eingeschrieben“ worden.

4.5 Magnetisierungsabfall nach ZFC/PHFC

Im Idealfall identischer Stoner-Wohlfarth-Teilchen mit *statistischer* Orientierung der leichten Achsen fällt das magnetische Moment der Probe nach PHFC für $B_{\text{mess}} = 0$ auf einen vorhersagbaren

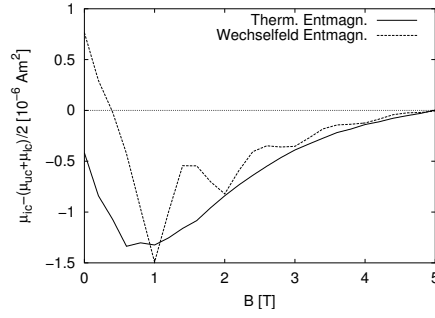


Abbildung 4.4: Thamm-Hesse-Plot nach thermischer bzw. Wechselfeld-Entmagnetisierung an NC75-ODCB.

Wert. Es wird über alle leichten Achsen integriert, wobei eine Gewichtung vorgenommen wird und ihre Projektionen auf die Messrichtung berücksichtigt werden. Anschaulich wird dies in Abb. 4.5 gezeigt.

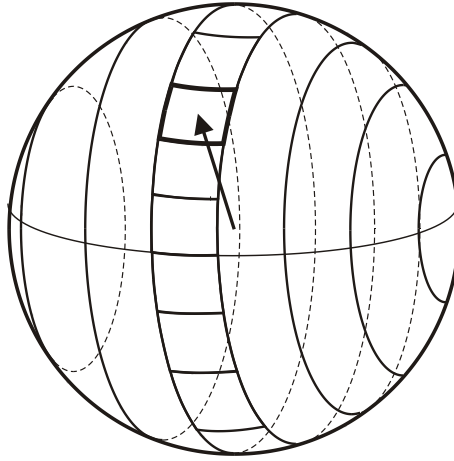


Abbildung 4.5: Verteilung der Anteile bei einer statistischen (isotropen) Verteilung der Orientierung der leichten Achsen. Die feldparallele Komponente hat kaum „Gewicht“, wohingegen die senkrechte Komponente in diesem Modell den größten Flächenanteil aber die kleinste Projektion auf die (feldparallele) Messrichtung hat. Die Feldrichtung bzw. Messrichtung zeigt in der Bildebene nach rechts.

$$M(B=0) = \int_0^{\pi/2} \underbrace{\cos \theta}_{\text{Projektion}} \cdot \overbrace{2\pi r \sin \theta r}^{\text{Gewichtung}} d\theta \quad (4.7)$$

$$= \pi r^2 \quad (4.8)$$

Im Vergleich dazu kommt für das hohe Feld folgender Wert zustande (maximale Projektion):

$$M(B=\infty) = \int_0^{\pi/2} 2\pi r^2 \sin \theta d\theta = 2\pi r^2 \quad (4.9)$$

Als Quotient ergibt sich also:

$$\frac{M(B=0)}{M(B=\infty)} = \frac{\pi r^2}{2\pi r^2} = \frac{1}{2}. \quad (4.10)$$

Der Wert des magnetischen Momentes fällt für Proben mit statistischer Orientierung der leichten Achsen im idealen Fall von Stoner-Wohlfarth-Teilchen nach einem PHFC beim Abschalten des externen Magnetfeldes auf die Hälfte ab.

Bei realen Proben wird der Stoner-Wohlfarth-Wert nicht exakt erreicht. Abb. 4.6 zeigt das magnetische Moment beim FW am Ferrofluid Co104 nach ZFC/PHFC, ZFC und ZFC/NHFC im Feld von $B_{FW} = 50$ mT. Die Sprünge der magnetischen Momente $\Delta\mu_1$ nach PHFC und $\Delta\mu_2$ nach NHFC sind angedeutet. Ihre systematische Auswertung wird in Kapitel 8 beschrieben. Für andere Kristallanisotropien (z. B. kubische Kristallanisotropie) kann der obige Wert ebenfalls berechnet werden. Dazu sei auf die Literatur verwiesen [13].

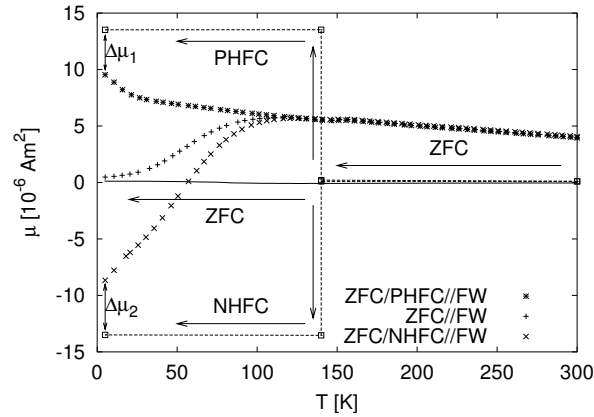


Abbildung 4.6: Typischer Verlauf des magnetischen Momentes nach verschiedenen Abkühlprozeduren (Probe Co104, $B_{FW} = 50$ mT). Der Abfall des magnetischen Momentes $\Delta\mu_1$ bzw. $\Delta\mu_2$ wird im Idealfall von Stoner-Wohlfarth-Teilchen mit statistisch orientierten leichten Achsen nach einem PHFC-Experiment bei externem Feld $B_{FW} = 0$ gerade $0,5 \cdot \mu_S$.

4.6 Modell für die Magnetisierung von ferromagnetischen Nano-Teilchen

In diesem Abschnitt wird ein in dieser Arbeit entwickeltes und angewendetes neues Modell für die Magnetisierung von Nano-Teilchen-Systemen vorgestellt, die nur vom Magnetfeld, nicht aber von der Temperatur abhängig ist und damit das Verhalten von geblockten Teilchen beschreibt. Dieses wird im zweiten Schritt durch den Langevin-Formalismus erweitert und ermöglicht damit in Kapitel 8 die Beschreibung des Magnetismus von Nano-Partikeln im Temperaturbereich von 5 bis 300 K und einem Feldbereich von 0 bis 1 T. Zum Abschluss dieses Kapitels wird gezeigt, dass es sich bei dem Stoner-Wohlfarth-Modell im Prinzip um einen Spezialfall der neuen Beschreibung handelt. Der Spezialfall, in dem die neue Funktion das Stoner-Wohlfarth-Verhalten wiedergibt, wird herausgestellt.

4.6.1 Vektormodell für die feldabhängige Magnetisierung – geblockte Teilchen

Das im Folgenden beschriebene Modell wurde motiviert durch die in Abb. 4.7 dargestellten Messungen an Proben aus Eisennanoteilchen (Fe-cluster), die durch Gasphasenkondensation herge-

stellt wurden [57]. Die Proben und deren Herstellung sind im Kapitel 2 auf Seite 9 näher erläutert. Die in der Gasphase präparierten Proben zeigen nahezu keinen Einfluss der Temperatur auf ihr magnetisches Moment (s. Abb. 4.7). Im Idealfall superparamagnetischer Teilchen ist jedoch eine starke Temperaturabhängigkeit nach der Langevin-Funktion zu erwarten. Abb. 4.8 zeigt dieses Verhalten berechnet für Teilchen mit einem magnetischem Moment von $5000 \mu_B$ in einem Temperaturbereich von 10 bis 300 K und einem Feldbereich von 0 bis 1 T. Im Fall der gasphasenkondensierten Proben scheint die thermische Energie eine eher untergeordnete Rolle zu spielen. Da die Teilchen in diesen Proben dicht an dicht gepackt sind, liegt es nahe, im betrachteten Temperaturbereich einer Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung die dominante Rolle in diesem System zuzuordnen.

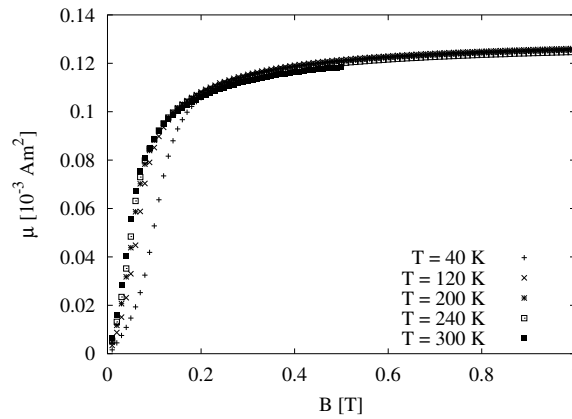


Abbildung 4.7: Dargestellt sind ausgewählte Messungen des magnetischen Moments $\mu(B, T = \text{const})$ an der Probe Fe-cluster#1. Das magnetische Moment ist über einen weiten Temperaturbereich nahezu konstant.

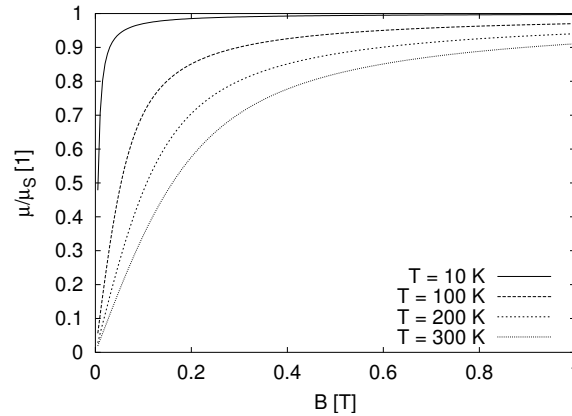


Abbildung 4.8: Verhalten eines idealen Superparamagneten berechnet nach der Langevin-Funktion nach Gl. 3.11. Als magnetisches Moment eines Teilchens wurde $\mu_P = 5000 \mu_B$ angenommen.

Im Stoner-Wohlfarth-Bild von kleinen Teilchen (uniaxiale Anisotropie, keine Wechselwirkungen) gibt es zwei Minima der Energiedichteverteilung (Gl. 4.1). Die Lage der Energieminima bestimmt den Winkel der magnetischen Momente der Teilchen relativ zum Magnetfeld und damit ihre Projektion auf die Messrichtung. Zusammen mit den Populationen dieser Minima kann damit

das magnetische Moment der Probe als Summe aller Projektionen berechnet werden. Die Lage der Minima ist für Teilchen, deren leichte Achse zum äußeren Feld nicht dem Spezialfall $\theta = 0$ genügt, nicht analytisch berechenbar. Hier setzt das folgende Modell an, um das feldabhängige magnetische Moment zu berechnen.

Es wird angenommen, dass die Störeinflüsse, die die Lage der Minima verändern, zusätzlich zum externen Feld als *Störfeld* berücksichtigt werden können. Dieses Störfeld hat Vektorcharakter und damit einen Betrag und eine Richtung. Das Störfeld wird aus zwei Komponenten zusammengesetzt: Eine Komponente parallel zum externen Feld $B_{st,x}$ und eine senkrecht hierzu $B_{st,y}$. Stoner-

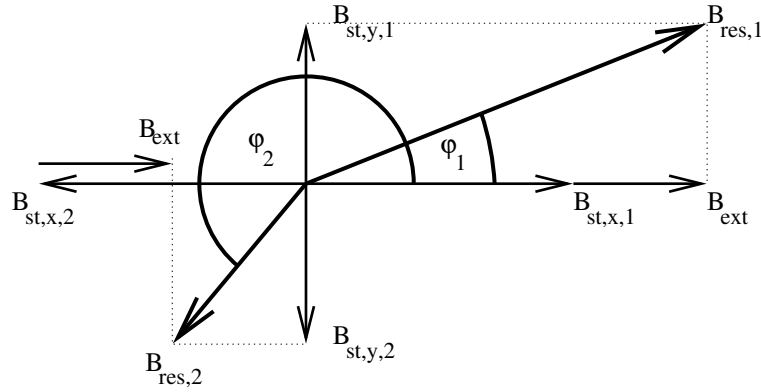


Abbildung 4.9: Berechnung des effektiven resultierenden Feldes als Summe von externem Feld und Störfeldern.

Wohlfarth-Partikel können zwei mögliche Magnetisierungszustände einnehmen.

Deshalb sind in Abb. 4.9 jeweils zwei Störfelder mit unterschiedlichen Richtungen aber gleichem Betrag gezeichnet:

$$|B_{st,x,1}| = |B_{st,x,2}| = B_{st,x} \geq 0 \quad (4.11)$$

$$|B_{st,y,1}| = |B_{st,y,2}| = B_{st,y} \geq 0 \quad (4.12)$$

Eine weitere Annahme ist, dass sich das magnetische Moment jedes Partikels parallel zu dem für ihn aus allen Feldern resultierenden Magnetfeld stellt. Dies ist der Fall für sehr hohe Felder und wenn thermische Fluktuationen keine Rolle spielen. Für den beschriebenen Fall wird nun die Projektion des resultierenden Feldes (und damit auch des magnetischen Moments) auf die Messrichtung, die durch das äußere Magnetfeld B_{ext} definiert ist, berechnet:

$$\cos(\phi_1) = \frac{B_{st,x} + B_{ext}}{\sqrt{B_{st,y}^2 + (B_{st,x} + B_{ext})^2}} \quad (4.13)$$

$$\cos(\phi_2 - \pi) = \frac{B_{st,x} - B_{ext}}{\sqrt{B_{st,y}^2 + (B_{st,x} - B_{ext})^2}} \quad (4.14)$$

Das magnetische Moment der gesamten Probe ergibt sich durch Gewichtung der beiden Anteile mit positiven bzw. negativen Störfeldern³ und Multiplizieren mit dem maximalen magnetischen Moment μ_S der untersuchten Probe. Das resultierende magnetische Moment wird $\mu_{blocked}$ genannt, da hiermit das magnetische Moment von Nano-Teilchen mit geblockter (und nicht fluktuierender) Magnetisierung beschrieben werden kann.

$$\mu_{blocked} = \mu_S (u \cdot \cos(\phi_1) + (1 - u) \cdot \cos(\phi_2)) \quad (4.15)$$

³Der Grund, warum die Anteile nicht einfach zu 0,5 gesetzt werden, wird später erläutert.

u ist hierbei der relative Anteil der Teilchen, deren magnetisches Moment in Feldrichtung zeigt, und $(1 - u)$ der Anteil der Teilchen, deren magnetisches Moment entgegen der Feldrichtung zeigt (solange das externe Feld klein ist gegen $B_{\text{st},x}$). Dieses einfache Modell für die Beschreibung des Magnetismus von Nano-Teilchen ist anwendbar bei thermischen Energien $k_B T$, die klein sind gegenüber der Wechselwirkungsenergie oder Anisotropieenergie (Abb. 4.10 zeigt den Einfluss der beiden Parameter $B_{\text{st},x}$ und $B_{\text{st},y}$ auf das magnetische Moment). Um diese Einschränkung aufzu-

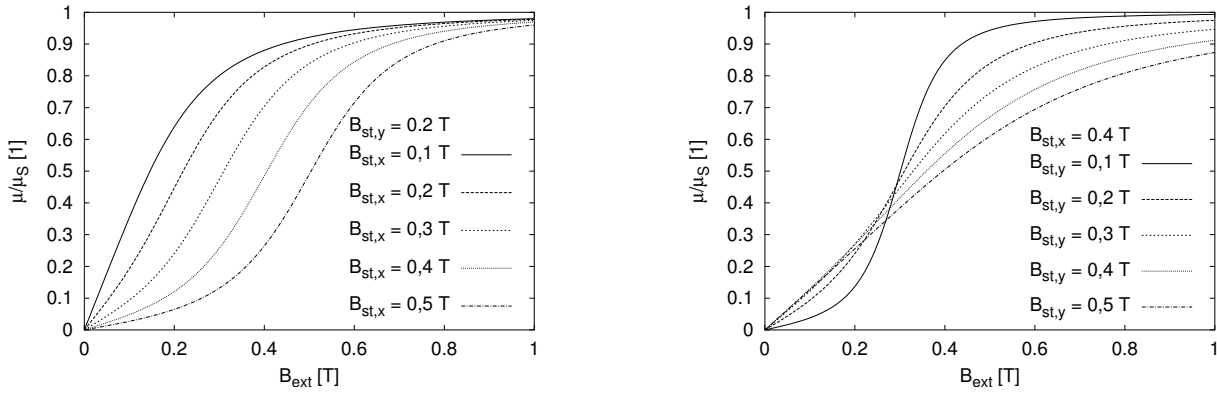


Abbildung 4.10: Verhalten der $\mu(B)$ -Kurven bei Variation der Parameter $B_{\text{st},x}$ und $B_{\text{st},y}$. Deutlich zu erkennen ist in allen Kurven der charakteristische Wendepunkt, der ungefähr bei $B_{\text{ext}} = B_{\text{st},x}$ liegt.

heben, wird im nächsten Abschnitt eine Erweiterung vorgestellt, die den Übergang von Teilchen mit geblockter Magnetisierung zu solchen mit fluktuierender Magnetisierung ermöglicht.

In dem vorgestellten Vektormodell wurde zunächst keine Teilchengröße oder Teilchenorientierung vorausgesetzt. Um der Tatsache Rechnung zu tragen, dass verschiedene Teilchengrößen auch verschiedene Störfelder erzeugen (z. B. Dipolfelder) und auch fühlen, kann die Annahme getroffen werden, dass das Störfeld in seinen beiden Komponenten proportional zum magnetischen Moment μ_P des Teilchens ist:

$$\begin{aligned} B_{\text{st},x} &= B_{\text{D},x} \cdot \mu_P \\ B_{\text{st},y} &= B_{\text{D},y} \cdot \mu_P \end{aligned}$$

wobei B_{D} ein Maß für die „Felddichte“ in den Teilchen ist. Je nach Material wäre es auch denkbar, die Feldstärke mit der Oberfläche des Teilchens skalieren zu lassen anstatt mit dem Volumen. Eine Unterscheidung, welches Modell das „richtige“ ist, lässt sich aus den späteren Fits nicht ziehen, deshalb wird im Weiteren nur der oben beschriebene Fall des volumenunabhängigen Störfeldes behandelt. Dies ist auch mikroskopisch betrachtet sinnvoll: Jedes Teilchen spürt die Wechselwirkungen mit seinen Nachbarn und dies ergibt einen Mittelwert, der für große und kleine Teilchen der gleiche sein sollte. Das Modell bleibt beschränkt auf effektive, „globale“ Störfelder.

4.6.2 Erweiterung des Vektormodells um einen Anteil fluktuierender Magnetisierung

Im Gegensatz zu dem vorherigen Abschnitt, in dem eine Teilchengrößenverteilung nicht betrachtet wurde, ist es bei der Beschreibung superparamagnetischer Nano-Teilchen leicht, dies im Modell

vorzusehen. Die Langevin-Funktion ist für die Beschreibung superparamagnetischer Teilchen sehr gut geeignet. Parameter in dieser Funktion sind lediglich das magnetische Moment eines Partikels μ_P , die Temperatur T , das externe Magnetfeld B und das maximale magnetische Moment des Systems identischer Partikel μ_S :

$$\mu_{\text{SPM}} = \mu_S \cdot L \left(\frac{\mu_P \cdot B}{k_B \cdot T} \right). \quad (4.16)$$

Hier ist es intuitiv möglich, eine Teilchengrößenverteilung (TGV) einzuführen und wiederum das magnetische Moment zu berechnen. Es ist möglich, die TGV als stetige Verteilung anzunehmen und vorauszusetzen, dass es sich bei der TGV z. B. um eine Log-Normal-Verteilung [42] handelt: In diesem Fall ergibt sich das magnetische Moment als Integral über alle möglichen Teilchengrößen und deren zugehörige magnetische Momente nach der Langevin-Funktion. Dieses Integral ist im allgemeinen Fall nur numerisch lösbar, weshalb es sich anbietet, dies von vornherein vorzusehen und eine diskrete Teilchengrößenverteilung aus einer bestimmten Anzahl k von Teilchengrößenklassen anzunehmen. Dies hat zudem den Vorteil, dass keine a priori Annahme über die Form der Teilchengrößenverteilung gemacht werden muss. Im Fall einer diskreten Teilchengrößenverteilung ergibt sich das magnetische Moment des aus superparamagnetischen Partikeln bestehenden Systems zu

$$\mu_{\text{SPM, disk. TGV}} = \sum_{i=1}^k n(r_i) \cdot \mu_P(r_i) L \left(\frac{\mu_P(r_i) \cdot B}{k_B \cdot T} \right), \quad (4.17)$$

wobei $n(r_i)$ den absoluten zahlenmäßigen Anteil der i -ten Teilchengrößenklasse mit dem magnetischen Moment der Partikel $\mu_P(r_i)$ angibt⁴.

4.6.3 Gemeinsames Modell aus Vektormodell und Langevin-Anteil

Die in den beiden vorangegangenen Abschnitten vorgestellten Modelle werden nun zu einem Modell vereinigt, um die Magnetisierung über einen größeren Temperaturbereich beschreiben zu können. Es scheint einleuchtend, dass für tiefe Temperaturen die Beschreibung durch das Vektormodell und für hohe Temperaturen durch die Langevin-Funktion erfolgen muss.

Mit der eingeführten diskreten Teilchengrößenverteilung wird nun folgende Unterscheidung vorgenommen: Die Teilchengrößenverteilung wird aufgeteilt in Teilchen mit Radius r kleiner als r_{limit} und Teilchen mit Radius größer als r_{limit} . Für die erste Teilchensorte wird die Magnetisierung beschrieben durch die Langevin-Funktion mit der zugehörigen Teilchengröße. Für die zweite Teilchensorte mit den „größeren“ Teilchen wird das Vektormodell mit dem volumenunabhängigen Störfeld verwendet. Die Grenze zwischen den beiden Modellen wird sich natürlich mit der Temperatur verschieben und der Parameter wird *limit* genannt. *limit* kann Werte zwischen null und der Teilchengrößenanzahl k annehmen. Entgegen der intuitiven Annahme, dass *limit* nur ganzzahlig sein darf, wird das Modell so erweitert, dass auch für reelle Zwischenwerte ein magnetisches Moment berechnet werden kann⁵. Dies geschieht durch lineare Interpolation zwischen dem geblockten und dem fluktuierenden Anteil. Für die Beschreibung des geblockten Anteils $\mu_{\text{blocked}}(B)$

⁴Es sei darauf hingewiesen, dass es ein großer Unterschied ist, ob der zahlenmäßige Anteil der Partikel (wie er auch mit dem Elektronenmikroskop bestimmt werden kann) oder der Volumenanteil (der dem Anteil am Gesamtmoment entspricht) verwendet wird.

⁵Dies ist insbesondere bei den später erläuterten Fitprozeduren wichtig, da Fitprogramme in der Regel stetige Änderungen des Modells mit den Parametern „erwarten“ und sonst bei ganzzahligen Werten des Parameters „hängenbleiben“ können.

wird Gl. 4.15 verwendet:

$$\mu_{\text{diskr. TGV}} = \sum_{i=1}^k n(r_i) \cdot \mu_P(r_i) \cdot \left(\text{switch}_{\text{SPM}}(i, \text{limit}) \cdot L\left(\frac{\mu_P(r_i)B}{k_B T}\right) + (1 - \text{switch}_{\text{SPM}}(i, \text{limit}))\mu_{\text{blocked}}(B) \right) \quad (4.18)$$

$$\text{switch}_{\text{SPM}}(i, \text{limit}) = \begin{cases} 1 & \text{für } i < \text{limit}, \\ 0 & \text{für } i > \text{limit} + 1, \\ 1 - (i - \text{limit}) & \text{für } \text{limit} \leq i \leq \text{limit} + 1. \end{cases} \quad (4.19)$$

Die Funktion $\text{switch}_{\text{SPM}}(i, \text{limit})$ gibt innerhalb der Teilchengröße i den Anteil superparamagnetischer Partikel für einen gegebenen Schwellenwert limit an und nimmt Werte zwischen 0 und 1 an. Sowohl die Langevin-Funktion als auch die neue Funktion für die geblockten Anteile ist normiert auf 1.

Zusätzlich wird bei den Fits noch ein linearer Untergund zugelassen. Absicht ist es, hiermit z. B. kleine para- oder diamagnetische Anteile vom Probenhalter in der Messung zu beschreiben.

4.6.4 Vergleich der Stoner-Wohlfarth-Beschreibung mit der neu vorgestellten Funktion

Die neue Funktion, das Vektormodell, wurde eingeführt, um die Lage der Minima der Energiedichtevertelung eines Stoner-Wohlfarth-Partikels phänomenologisch zu beschreiben. In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie gut diese Funktion das zu leisten im Stande ist.

Dazu wird zuerst die Lage der Minima der Stoner-Wohlfarth Energiedichte numerisch auf 1,0 Grad genau ermittelt. Desweiteren wird die Lage der Minima über die Raumrichtungen einer isotropen Verteilung der leichten Achsen θ gemittelt. Dabei muss die räumliche Gewichtung beachtet werden. Diese Mittelung wird vorgenommen, da auch die neue Funktion keinen Parameter für die leichte Achse hat und die Anwendung auf Proben erfolgen soll, bei denen die leichten Achsen statistisch isotrop verteilt sind. Die Mittelung erfolgt dabei über 38 Winkel im Bereich $0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$. Die Rechnungen und Vergleiche mit dem Vektormodell werden vorgenommen für Werte der Magnetisierung von Kobalt ($M_0 = 1.400.000 \text{ A/m}$) aber verschiedenen Werten der Anisotropiekonstante⁶ K .

Die Lage der Minima ist unabhängig vom Teilchenvolumen, da nur die Energiedichte betrachtet werden muss.

Für einen ersten Eindruck der Lage der ermittelten Minima sind diese in Abb. 4.11 für verschiedene Anisotropiekonstanten K in Abhängigkeit vom äußeren Feld dargestellt. Für hohe Felder streben die Werte zu 0 beziehungsweise zu 2π . Speziell in der Lage der Minima ϕ_2 ist ein „Knick“ zu sehen. Dies liegt daran, dass das Schaltfeld der Teilchen erreicht wird (Gl. 4.3). Da über eine Verteilung der leichten Achsen gemittelt wird, tritt eine Verteilung dieser Schaltfelder auf und der Knick markiert das Feld, bei dem für die leichte Achse $\theta = \frac{\pi}{4}$ das Schaltfeld erreicht wird⁷. Oberhalb dieses Knicks tragen immer weniger von den 38 angenommenen Winkeln zur Lage der

⁶Das Problem der Bestimmung der Lage der Minima lässt sich zurückführen auf die Größe K/M_0 . Deshalb reicht es hier, einen Parameter zu verändern.

⁷Für $\theta = \frac{\pi}{4}$ ist das Schaltfeld minimal.

4.6 Modell für die Magnetisierung von ferromagnetischen Nano-Teilchen

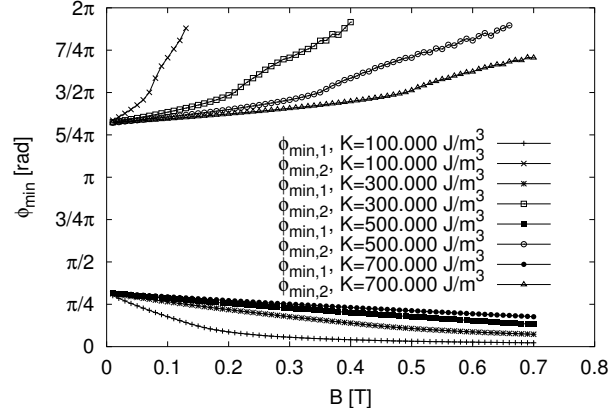


Abbildung 4.11: Lage der Minima ϕ_1 (unten) und ϕ_2 (oben) für verschiedene Anisotropiekonstanten K . Berechnet wurden die Minima numerisch aus der Energiedichtekurve mit externem Feld B und angegebenen K .

Minima bei, bis schließlich für alle Lagen θ das Schaltfeld erreicht ist und die Kurve endet beziehungsweise mit der Kurve des ersten Minimums vereinigt werden müsste.

Unterhalb des minimalen Schaltfeldes sollen die beiden Winkel mit dem Vektormodell beschrieben werden. Die berechneten Winkel können für jede Anisotropiekonstante durch die neue Funktion beschrieben werden. In Abb. 4.12 sind die berechneten Minima zusammen mit Fits der neuen Funktion für zwei extreme Werte der Anisotropie dargestellt. Für beide Minima sind die einzeln ermittelten Störfelder (für ϕ_1 bzw. ϕ_2) im Rahmen der Genauigkeit des Fits identisch und die Werte sind in den Abbildungen angegeben.

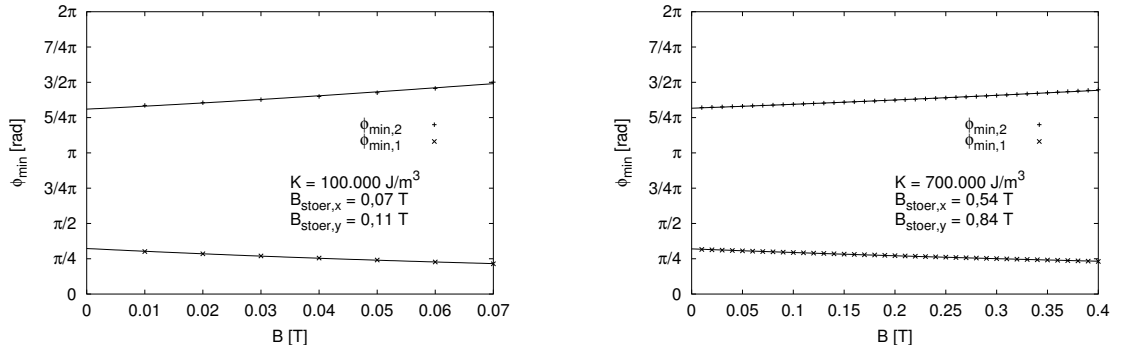


Abbildung 4.12: Die Lage der Minima für die angegebenen Anisotropiekonstanten sind zusammen mit einem Fit nach dem Vektormodell dargestellt. Die Fitparameter sind angegeben. Die zur Beschreibung der Minima nötigen Störfelder werden für die höhere Anisotropie (rechts) deutlich größer.

Die Störfelder sind wie erwartet für die höhere Anisotropie gestiegen. Dieser Zusammenhang wurde genauer untersucht und es ergeben sich die in Abb. 4.13 dargestellten linearen Beziehungen zwischen der Anisotropie im Stoner-Wohlfarth-Modell und den Störfeldern $B_{st,x}$ und $B_{st,y}$ in dem vorgeschlagenen Vektormodell. Die Störfelder ergeben sich für die gewählten Materialparameter zu:

$$B_{st,x}(K) = 0,075 \text{ T}/(10^5 \text{ J/m}^3) \cdot K \quad (4.20)$$

$$B_{st,y}(K) = 0,118 \text{ T}/(10^5 \text{ J/m}^3) \cdot K. \quad (4.21)$$

Der Winkel κ , der sich zwischen dem aus vektorieller Addition resultierenden Feld $B_{st,x}$ und $B_{st,y}$

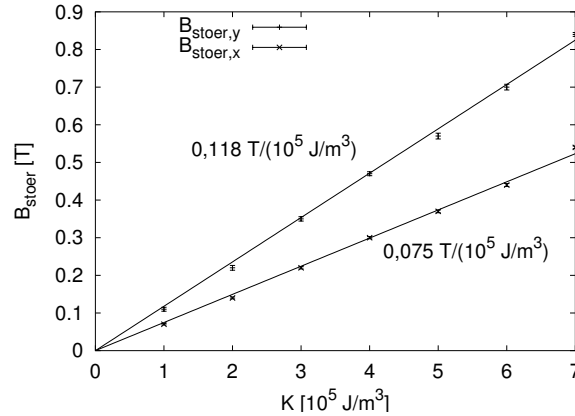


Abbildung 4.13: Abhängigkeit der Störfelder von der Anisotropie: Beide Störfelder skalieren linear mit der Anisotropie, jedoch mit unterschiedlichen, angegebenen Proportionalitätsfaktoren.

und der Messrichtung einstellt, ist gegeben durch

$$\frac{B_{st,y}}{B_{st,x}} = \tan \kappa \quad (4.22)$$

Dieses Verhältnis des Winkels κ ist konstant und die Simulationen ergeben $\kappa \approx 57^\circ$. Es kann gezeigt werden, dass sich dieses Verhältnis der Felder für eine isotrope Verteilung der leichten Achsen „natürlich“ ergibt. Dazu wird einmal ohne Gewichtung über den positiven Halbraum integriert (mittlerer Winkel von 0 bis 90° ist 45°) und einmal mit der räumlichen Gewichtung (Abb. 4.5):

$$\frac{\int_0^{90} \theta \, d\theta}{\int_0^{90} 1 \, d\theta} = 45^\circ \quad (4.23)$$

$$\frac{\int_0^{90} \theta \cdot \sin(\theta) \, d\theta}{\int_0^{90} \sin(\theta) \, d\theta} = \frac{180^\circ}{\pi} \approx 57,2958^\circ. \quad (4.24)$$

Außerdem lässt sich die Beschreibung des ersten Minimums ϕ_1 auch noch über das Schaltfeld hinaus erweitern, sodass die Möglichkeit besteht, das Stoner-Wohlfarth-Modell für beliebige Magnetfelder zu beschreiben.

Damit ist gezeigt, dass das in dieser Arbeit vorgeschlagene Vektormodell eine sinnvolle Beschreibung der Magnetisierung geblockter Teilchen-Systeme bei statistisch orientierten leichten Achsen der Nano-Teilchen darstellt. Die direkte Korrespondenz zum Stoner-Wohlfarth-Modell konnte hergestellt werden.

5 Numerische Methoden zur Bestimmung von $M(T)$

Eine Messung kann als Frage an die Natur aufgefasst werden. Um die Messdaten verstehen zu können, müssen sie mit Vorhersagen (Modellen) verglichen werden können. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Proben aus Nano-Teilchen gibt es keine geschlossene Theorie zur Beschreibung der Magnetisierung der Proben. Die am schwierigsten zu beschreibende Komponente ist hierbei die Wechselwirkung zwischen den Partikeln. Die magnetische Wechselwirkung setzt sich aus verschiedenen Beiträgen zusammen. So kann es zu Austauschwechselwirkungen kommen, wenn die Partikel sehr dicht beieinander sind. Über größere Distanzen hinweg ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung dominant.

In den folgenden zwei Abschnitten wird das Stoner-Wohlfarth Modell erweitert und eine Simulationsmethode vorgestellt. Dabei handelt es sich zum einen um die Zwei-Niveau-Relaxation, bei der die Wechselwirkung mit einem mean-field-Term berücksichtigt wird, zum anderen wird die Monte-Carlo-Simulations-Methode vorgestellt, bei der die Wechselwirkung zwischen einer beschränkten Anzahl von Teilchen via Dipol-Dipol-Kopplung berücksichtigt wird.

5.1 Zwei-Niveau-Relaxation für die Beschreibung von $M(T)$ -Messungen

Die Zwei-Niveau-Relaxation ist in der Physik ein sehr verbreitetes Relaxationsmodell, da sich viele physikalische Zusammenhänge auf nur zwei Zustände zurückführen lassen. Die zwei Niveaus ergeben sich im Fall von idealen Stoner-Wohlfarth-Teilchen aus der Energiekurve von Nano-Teilchen $E(\phi)$ (Abb. 4.1 oder Abb. 5.2). Dabei werden nur die beiden Minima als mögliche Zustände angenommen und es kann temperaturbedingt zu Fluktuationen zwischen diesen beiden Zuständen kommen. Im Allgemeinen gibt es zwei mögliche Richtungen für die Magnetisierung, sich „zu drehen“. Zu den beiden Prozessen gehört jeweils eine andere Energiebarriere. Im Falle hoher Energiebarrieren im Vergleich zur thermischen Energie kann das Problem auf eine Energiebarriere vereinfacht werden. Zusätzlich kann noch weiter vereinfacht werden, wenn Sprünge nur in einer Richtung erlaubt sind. Dies ist z. B. sinnvoll, wenn die Magnetisierung nach PHFC simuliert werden soll und als Startbedingung nur ein Minimum besetzt ist [10, 61]. In diesem Fall reicht es aus, nur Rücksprünge zu erlauben. Dies wird two-level-one-way-Relaxation genannt. Im Folgenden werden die allgemeinere two-level-two-way-Relaxation und Schlussfolgerungen für den Vergleich von PHFC//FW, NHFC//FW und ZFC//FW-Messungen beschrieben. Die Beschreibung orientiert sich an einer Arbeit von Afanas'ev et al. [2]. Dort wird die Zwei-Niveau-Relaxation allerdings zur Simulation von Hystereseschleifen und Mössbauereffektlinien verwendet, wohingegen in dieser Arbeit die temperaturabhängige Magnetisierung simuliert wird. Die Auswertung von numerischen Simulationsergebnissen wird vorgenommen.

5.1.1 Mathematische Formulierung

Es wird als erstes die Gleichgewichtsbesetzung berechnet. Sodann wird eine einfache Relaxations-differentialgleichung aufgestellt, nach der das System von Nichtgleichgewichtsstartbedingungen in den Gleichgewichtszustand relaxieren kann. Mit der Zeit t als Parameter in der Simulation wird die Temperatur T linear von 5 K auf 300 K erhöht. Die Temperatur T und die Zeit t können äquivalent verwendet werden.

Für ein Ensemble von nichtwechselwirkenden Nano-Teilchen mit einer gemeinsamen leichten Achse ergibt sich die Energiedichtekurve \mathbb{E} eines Eindomänenteilchens, das im Winkel θ zum äußeren Magnetfeld liegt (uniaxiale Anisotropie) zu:

$$\mathbb{E}(\phi, \theta, B, K, M_0) = -K \cdot \cos^2(\phi - \theta) - B \cdot M_0 \cdot \cos(\phi) \quad (5.1)$$

Die Winkelbezeichnungen werden in Abb. 5.1 noch einmal wiedergegeben. Die Minima und Ma-

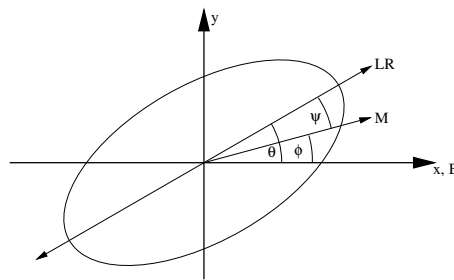


Abbildung 5.1: Winkelbezeichnungen an einem Stoner-Wohlfarth-Teilchen.

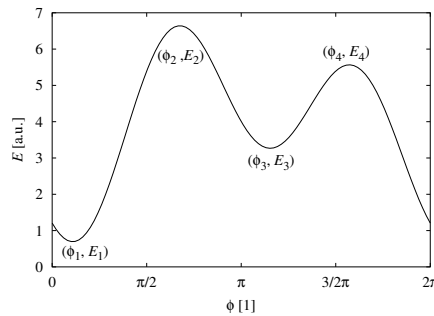


Abbildung 5.2: Energiekurve eines Eindomänenteilchens im äußeren Magnetfeld (leichte Achse bei 0,4).

xima der Energiedichteverteilung sind in Abb. 5.2 durchnummeriert. Das magnetische Moment soll sich nur in den relativen Minima aufhalten können. Für tiefe Temperaturen beziehungsweise hohe Anisotropien ist dies gut erfüllt. Für große B -Felder verschwindet das eine Minimum und es gibt nur noch einen möglichen Aufenthaltsort für die Magnetisierung (siehe dazu auch den Abschnitt über die Schaltfeldbestimmung im Stoner-Wohlfarth-Bild auf S. 36). Zu den Energiedichten gehören die Energien $E = \mathbb{E} \cdot V$. Von der thermisch zur Verfügung stehenden Energie $k_B T$ hängt es ab, ob es zu Fluktuationen zwischen den beiden Zuständen kommen kann. Es werden die normierten Wahrscheinlichkeiten für die Übergänge angegeben (Boltzmann-Verteilung). p_{13}^1 ist die normierte Übergangswahrscheinlichkeit für das magnetische Moment, aus dem Minimum 1 in das

Minimum 3 über die Energiebarriere E_2 zu gelangen. Die übrige Nomenklatur erfolgt analog.

$$p_{13}^1 = \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{k_B \cdot T}\right) \quad (5.2)$$

$$p_{13}^2 = \exp\left(-\frac{E_4 - E_1}{k_B \cdot T}\right) \quad (5.3)$$

$$p_{31}^1 = \exp\left(-\frac{E_2 - E_3}{k_B \cdot T}\right) \quad (5.4)$$

$$p_{31}^2 = \exp\left(-\frac{E_4 - E_3}{k_B \cdot T}\right) \quad (5.5)$$

Die Gleichgewichtsbesetzung w_0^1 und w_0^3 der beiden Zustände ist nach dem *principle of detailed balance* durch $(p_{31}^1 + p_{31}^2) \cdot w_0^3 = (p_{13}^1 + p_{13}^2) \cdot w_0^1$ gegeben. Der Index null bedeutet, dass es sich um Gleichgewichtswerte handelt, ohne null handelt es sich um Nichtgleichgewichtsparameter. In der normierten Schreibweise (alle Werte mit Tilde) lauten die Gleichungen ($-1 \leq \tilde{w}_0 \leq 1$):

$$\tilde{w}_0 = 2w_0^1 - 1 = -2w_0^3 + 1 = \frac{(p_{31}^2 + p_{31}^1) - (p_{13}^1 + p_{13}^2)}{p_{13}^1 + p_{13}^2 + p_{31}^1 + p_{31}^2} \quad (5.6)$$

$$w_0^1 = (1 + \tilde{w}_0)/2 \quad (5.7)$$

$$w_0^3 = (1 - \tilde{w}_0)/2. \quad (5.8)$$

Mit definierten Startwerten kann nun die momentane normierte Besetzung $\tilde{w}(T)$ berechnet werden:

$$\tilde{w}(T) := \text{Normierte Besetzungszahl für den Nichtgleichgewichtsfall} \quad (5.9)$$

$$\tilde{w}(T = 0 \text{ K}) = 1 \rightarrow \text{PHFC}, w^1(T = 0 \text{ K}) = 1 \quad (5.10)$$

$$\tilde{w}(T = 0 \text{ K}) = -1 \rightarrow \text{NHFC}, w^3(T = 0 \text{ K}) = 1 \quad (5.11)$$

$$\tilde{w}(T = 0 \text{ K}) = 0 \rightarrow \text{ZFC}, w^1(T = 0 \text{ K}) = w^3(T = 0 \text{ K}) = \frac{1}{2} \quad (5.12)$$

$$\frac{d\tilde{w}(T)}{dT} = \beta(B, T, \nu_0) \cdot (\tilde{w}_0(T) - \tilde{w}(T)) \quad (5.13)$$

$$\beta(B, T, \nu_0) = \nu_0 \cdot (p_{13}^1 + p_{13}^2 + p_{31}^1 + p_{31}^2) \quad (5.14)$$

$\beta(B, T, \nu_0)$ ist die stark temperatur- und magnetfeldabhängige Relaxationsrate. Sie hängt implizit auch von der Anisotropie und der Wechselwirkung der Teilchen ab [30]. ν_0 wird als Anlauffrequenz, die im Bereich von 10^9 bis $10^{11} \frac{1}{s}$ liegt, bezeichnet und als konstant für die Rechnung angenommen.

Die wahren Nichtgleichgewichtsbesetzungszahlen berechnen sich wiederum zu $w^1 = (1 + \tilde{w})/2$ und $w^3 = (1 - \tilde{w})/2$. Das tatsächlich gemessene magnetische Moment ist der Anteil, der auf die Messrichtung projiziert wird

$$\mu = V_P \cdot M_0 \cdot (w^1 \cdot \cos(\phi_1) + w^3 \cdot \cos(\phi_3)). \quad (5.15)$$

Das beschriebene Modell gilt für den wechselwirkungsfreien Fall und ist auf Systeme mit Teilchengrößenverteilung und Verteilung der räumlichen Lage der leichten Achsen erweiterbar. Das Modell hat eine Eigenschaft, die es grundsätzlich von wechselwirkenden Teilchen unterscheidet. In diesem Modell gilt für die magnetischen Momente die folgende Gleichung:

$$\mu_{\text{ZFC//FW}}(T) = \frac{\mu_{\text{PHFC//FW}}(T) + \mu_{\text{NHFC//FW}}(T)}{2} \quad (5.16)$$

5 Numerische Methoden zur Bestimmung von $M(T)$

In Worten ausgedrückt heißt dies folgendes: Wird das magnetische Moment ausgehend von den drei Tieftemperaturzuständen PHFC, ZFC und NHFC gemessen, ergibt sich die ZFC//FW-Kurve als Mittelwert aus den beiden anderen Messungen. Abweichungen sind in erster Linie auf die Probeigenschaften zurückzuführen (z. B. Multiaxialität der Anisotropie oder Wechselwirkung) und erst in zweiter Linie durch mögliche Fehler bei der Messung (die Felder für PHFC bzw. NHFC sind z. B. nicht groß genug gewählt oder Remanenzen im Magneten spielen eine Rolle) verursacht. Ist die Relaxationsrate β nur abhängig von den intrinsischen Eigenschaften der einzelnen Teilchen sowie B und T , ist die obige Gleichung erfüllt.

Der Beweis für die obige Identität wird nicht über die Besetzungszahlen geführt, sondern der Anschaulichkeit halber für die äquivalente Relaxationsgleichung des auf eins normierten magnetischen Momentes. Der Beweis erfolgt über vollständige Induktion:

Es ist zu zeigen, dass die Gleichung

$$\mu_Z(t) = \frac{1}{2} (\mu_P(t) + \mu_N(t)). \quad (5.17)$$

für die allgemeine Relaxationsgleichung des magnetischen Momentes

$$\frac{d\mu(t)}{dt} = \beta(B, T, \nu_0) \cdot (\mu_{\text{GGW}}(t) - \mu(t)) \quad (5.18)$$

gilt ($T = \tilde{T}(t)$). Als abkürzende Schreibweise wurde hier eingeführt:

$$\mu_{\text{GGW}} = \text{normiertes magnetisches Moment im Gleichgewicht}, \quad (5.19)$$

$$\mu_P = \mu_{\text{PHFC//FW}}, \quad (5.20)$$

$$\mu_Z = \mu_{\text{ZFC//FW}}, \quad (5.21)$$

$$\mu_N = \mu_{\text{NHFC//FW}}. \quad (5.22)$$

Der Induktionsanfang folgt aus den Definitionen des Tieftemperaturmagnetisierungszustandes:

$$\mu_P(0) = 1; \quad \mu_N(0) = -1; \quad \mu_Z(0) = 0 \quad (5.23)$$

$$\Rightarrow \mu_P(0) + \mu_N(0) = 0 = 2 \cdot \mu_Z(0) \quad (5.24)$$

Der Induktionsanfang ist erfüllt, für ein $t \in \mathbb{R}$ gilt die Behauptung 5.17.

Es folgt der Induktionsschluss:

$$\begin{aligned}
d\mu_P(t) &= dt\beta(B, T, \nu_0) (\mu_{GGW}(t) - \mu_P(t)) \\
d\mu_N(t) &= dt\beta(B, T, \nu_0) (\mu_{GGW}(t) - \mu_N(t)) \\
d\mu_Z(t) &= dt\beta(B, T, \nu_0) (\mu_{GGW}(t) - \mu_Z(t)) \\
\mu_P(t + dt) &= \mu_P(t) + d\mu_P(t) \\
\mu_N(t + dt) &= \mu_N(t) + d\mu_N(t) \\
\mu_Z(t + dt) &= \mu_Z(t) + d\mu_Z(t) \\
\mu_P(t + dt) + \mu_N(t + dt) &= \mu_P(t) + d\mu_P(t) + \mu_N(t) + d\mu_N(t) \\
&= \underbrace{\mu_P(t) + \mu_N(t)}_{2 \cdot \mu_Z(t)} + d\mu_P(t) + d\mu_N(t) \\
&= 2\mu_Z(t) + dt\beta(B, T, \nu_0) (\mu_{GGW}(t) - \mu_P(t)) + \\
&\quad dt\beta(B, T, \nu_0) (\mu_{GGW}(t) - \mu_N(t)) \\
&= 2\mu_Z(t) + dt\beta(B, T, \nu_0) (2\mu_{GGW}(t) - \underbrace{(\mu_P(t) + \mu_N(t))}_{2 \cdot \mu_Z(t)}) \\
&= 2\mu_Z(t) + \underbrace{2 dt\beta(B, T, \nu_0) (\mu_{GGW}(t) - \mu_Z(t))}_{2 d\mu_Z(t)} \\
&= 2 (\mu_Z(t) + d\mu_Z(t)) \\
&= 2\mu_Z(t + dt)
\end{aligned}$$

Aus der Gültigkeit der Gleichung für ein t konnte auf die Gültigkeit für $t + dt$ geschlossen werden. Der Induktionsschluss ist geführt.

5.1.2 Erweiterung um einen Wechselwirkungsterm

Schon in einem mean-field-Modell kann die obige einfache Identität nicht mehr erfüllt sein – in diesem Fall wären für unterschiedliche Tieftemperaturzustände auch unterschiedliche Wechselwirkungsfelder zu erwarten, die mit unterschiedlichen Relaxationsraten einhergehen.

Hiermit ist es also möglich, den Einfluss der Wechselwirkung in einem Teilchensystem experimentell abzuschätzen: Das magnetische Moment wird als Funktionen der Temperatur mit den verschiedenen Messverfahren PHFC//FW, ZFC//FW und NHFC//FW für viele Felder aufgenommen. Ist der Einfluss der Wechselwirkung vernachlässigbar klein gegenüber dem äußeren Feld, wird die Gleichung 5.16 erfüllt sein, für kleinere Felder oder starke Wechselwirkung werden signifikante Abweichungen erwartet.

Die oben beschriebene Zwei-Niveau-Relaxation gilt für den Fall nichtwechselwirkender Teilchen. Die einfachste Möglichkeit, den Einfluss der Wechselwirkung zu berücksichtigen ist, einen *mean-field*-Ansatz zu machen. Dabei wird zu dem externen Feld ein dem momentanen magnetischen Moment proportionaler Anteil addiert, so dass sich als Gesamtfeld inklusive Wechselwirkungsfeld ergibt:

$$B_{WW}(t) = B_{\text{ext}} + \lambda \cdot \mu(t) \quad (5.25)$$

Hierbei ist λ ein Parameter der über die Stärke der Wechselwirkung entscheidet. Da bei den Simulationen immer von einem auf μ_S normierten magnetischen Moment ausgegangen wird, gibt λ gleichzeitig das maximale Wechselwirkungsfeld in Tesla an. B wird in allen Formeln durch

den obigen Ausdruck B_{WW} ersetzt. Dieses zusätzliche mean-field hat den Charakter eines entmagnetisierenden Feldes, wenn $\lambda < 0$ gewählt wird. Die Interpretation des mean-field als Streufeld nebeneinander liegender Teilchen ist ebenfalls möglich (Abb. 8.25, S. 100 und Abb. 5.9, S. 63).

Die numerische Lösung der Differentialgleichung wird vereinfacht. Es wird nicht die transzendente Gleichung für das magnetische Moment gelöst, sondern das Wechselwirkungsfeld $B_{\text{WW}}(t + \Delta t)$ aus dem vorherigen Simulationspunkt $\mu(t)$ verwendet. Wird die Schrittweite Δt zur Lösung der Differentialgleichung klein genug gewählt, ist diese Näherung möglich.

$$B_{\text{WW}}(t + \Delta t) = B_{\text{ext}} + \lambda \cdot \mu(t) \quad (5.26)$$

Die Lösung der erweiterten Differentialgleichung erfolgt mit dem Runge-Kutta-Verfahren [60, S. 704]. Dieses Verfahren hat einen Fehler der 5. Ordnung. Dazu wird die Differentialgleichung 5.13 umgeschrieben in eine Ratengleichung:

$$\Delta \tilde{w}(T) = \Delta T \cdot \beta(B, T, \nu_0) \cdot (\tilde{w}_0(T) - \tilde{w}(T)) \quad (5.27)$$

$$\tilde{w}(T + \Delta T) = \tilde{w}(T) + \Delta \tilde{w}(T) \quad (5.28)$$

Hierauf kann mit Startbedingungen die Anwendung des Runge-Kutta-Verfahrens erfolgen. Das Verfahren ist als eine Erweiterung des Euler-Verfahrens zu sehen. Beim Euler-Verfahren wird die Lösung der Differentialgleichung schrittweise vollzogen:

$$y_{n+1} = y_n + hf(x_n, y_n). \quad (5.29)$$

Beim Runge-Kutta-Verfahren 4. Ordnung kommen bei der Berechnung noch Zwischenschritte hinzu, die gewichtet werden:

$$k_1 = hf(x_n, y_n) \quad (5.30)$$

$$k_2 = hf\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{k_1}{2}\right) \quad (5.31)$$

$$k_3 = hf\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{k_2}{2}\right) \quad (5.32)$$

$$k_4 = hf(x_n + h, y_n + k_3) \quad (5.33)$$

$$y_{n+1} = y_n + \frac{k_1}{6} + \frac{k_2}{3} + \frac{k_3}{3} + \frac{k_4}{6} + O(h^5) \quad (5.34)$$

Für den Fall nichtwechselwirkender Teilchen ($\lambda = 0$) konnte das so selbstprogrammierte Lösungsverfahren mit Mathematica-Routinen zur Lösung von Differentialgleichungen verglichen werden. Es ergibt sich eine maximale Abweichung von 0,5% dort, wo der Nichtgleichgewichtswert des magnetischen Moments seine größte Krümmung hat.

Die Lösung einer solchen Differentialgleichung dauert auf einem aktuellen PC (2 GHz) etwa eine halbe Stunde. Für die nachfolgende Diskussion wurden viele solche Lösungen mit verschiedenen Parametersätzen berechnet. Der Grund für den hohen Rechenaufwand liegt in der Tatsache begründet, dass die Minima der Energiekurve nun für jeden Temperaturschritt neu berechnet werden müssen. Ohne Wechselwirkung bleibt das Feld konstant und die Energiekurve mit den Minima immer die gleiche.

5.1.3 Auswertung von Simulationsergebnissen

Auf Grund der Tatsache, dass die Simulationen mit Wechselwirkung recht lange dauern, wurde nur eine Auswahl von Parametern variiert. Insbesondere soll die Konkurrenz zwischen der Wechselwirkung und dem äußeren Feld betrachtet werden. Damit ist es möglich, die Frage zu beantworten, wann das externe Feld die magnetischen Eigenschaften dominiert bzw. wann der Einfluss der

Wechselwirkung überwiegt.

Für jeden Parametersatz werden die drei zum Vergleich erforderlichen Rechnungen durchgeführt (PHFC, NHFC, ZFC). Als temperaturabhängige Abweichung vom idealen (wechselwirkungsfreien) Verhältnis wird

$$\tilde{\Delta}(T) = \frac{\mu_{\text{ZFC//FW}}(T) - \mu_{\text{Kalk.}}(T)}{\mu_{\text{ZFC//FW}}(T)} \quad (5.35)$$

$$(5.36)$$

definiert. Diese Abweichung wird durch das Integral

$$\Delta = \int_0^{T_{\text{max}}} \frac{\mu_{\text{ZFC//FW}}(T) - \mu_{\text{Kalk.}}(T)}{\mu_{\text{ZFC//FW}}(T)} dT \quad (5.37)$$

auf einen Wert für den gesamten Temperaturbereich reduziert. Dies ermöglicht eine einfache Diskussion der integralen Abweichung in Abhängigkeit vom externen Feld. In beiden obigen Gleichungen ist $\mu_{\text{Kalk.}}$ der in Gleichung 5.16 auf der rechten Seite definierte Zusammenhang. Das Integral wird mit der Trapezformel näherungsweise bestimmt [14, S. 893]. Die Einheit der Abweichung Δ ist Kelvin. Es ist also leicht möglich, den Wechselwirkungseinfluss als Energie zu betrachten.

In vielen der simulierten Magnetisierungskurven treten Sprünge auf. Dies wird auf numerische Ungenauigkeiten beim Lösen der Differentialgleichung zurückgeführt. Bei der Lösung werden unter anderem Differenzen von großen, fast identischen Zahlen berechnet. Dies ist ein bekanntes numerisches Problem. Der Einfluss auf die integrale Abweichung ist jedoch eher als gering einzuschätzen und wird vernachlässigt. Bei der Betrachtung mehrerer Magnetisierungsverläufe und Interpretation der Abklingfelder wird über mehrere Punkte gemittelt, sodass diese störenden Einflüsse noch kleiner werden.

Für die Messung wird die obige Abweichung analog bestimmt und über den gesamten Temperaturmessbereich integriert. Da in der Regel mit Temperaturrampen gemessen wurde, wird die numerische Integration über feste Temperaturen vorgenommen und die Werte für die drei Kurven werden durch lineare Interpolation zwischen den Messpunkten bestimmt.

In Abb. 5.3 ist der Einfluss eines negativen Wechselwirkungsterms im Vergleich zu einer Simulation ohne Wechselwirkung dargestellt. Die verwendeten Parameter sind in den folgenden Abbildungen jeweils angedeutet.

Die Magnetisierung wird durch den negativen Wechselwirkungsterm betragsmäßig immer verkleinert. Die Wechselwirkung hat einen deutlichen Einfluss sowohl auf das Relaxationsverhalten als auch auf die Gleichgewichtsmagnetisierung.

Abb. 5.4 zeigt einen typischen Verlauf des simulierten magnetischen Moments (links) und die Abweichung vom idealen Stoner-Wohlfarth Bild (rechts). Dazu ist das simulierte magnetische Moment nach ZFC//FW und das aus PHFC//FW und NHFC//FW kalkulierte magnetische Moment dargestellt (rechts). Desweiteren ist im rechten Bild die normierte Abweichung $\tilde{\Delta}$ aufgetragen. Diese Abweichung startet bei Werten ungleich null für tiefe Temperaturen, durchläuft ein Minimum und geht für das Erreichen der Blocking-Temperatur beziehungsweise des Gleichgewichtsmomentes μ_{GGW} gegen null.

Für die Abb. 5.5 wurde die Abweichung für ein Teilchenensemble berechnet. Auch hier ist der Winkel zwischen den leichten Achsen und dem externen Feld zu $\pi/4$ gewählt worden. Zusätzlich ist jedoch eine Teilchengrößenverteilung angenommen worden. Dies induziert eine Verteilung

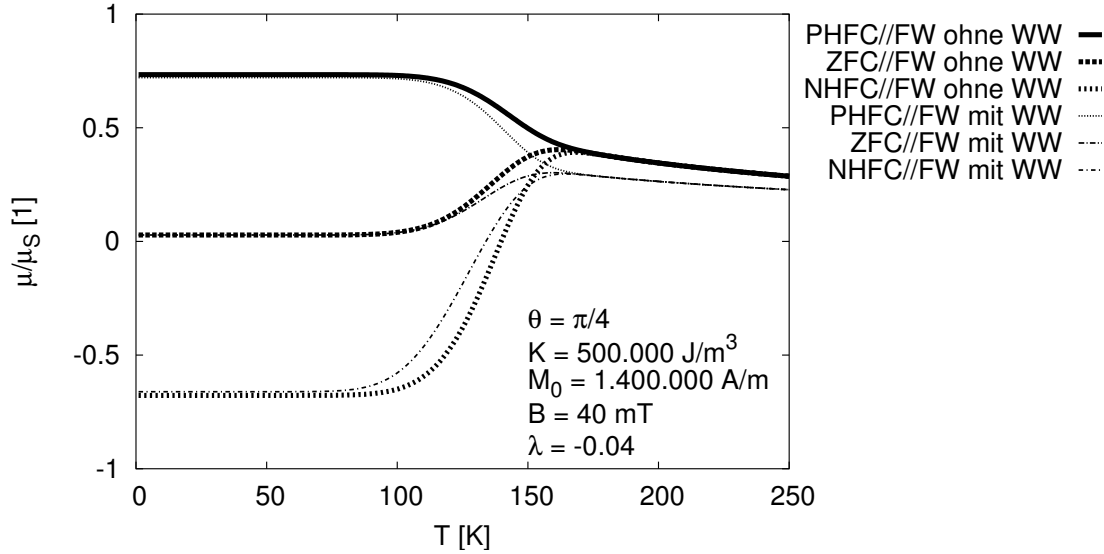


Abbildung 5.3: Vergleich der Magnetisierung mit beziehungsweise ohne Wechselwirkung für Stoner-Wohlfarth Teilchen mit einem Winkel von $\pi/4$ zum externen Feld. Die verwendeten Parameter sind im Bild angegeben. Es ist ein deutlicher Einfluss sowohl auf die Gleichgewichtsmagnetisierung als auch auf das Relaxationsverhalten zu erkennen.

der Anisotropie-Energien KV . Mit zunehmender Teilchengröße verschiebt sich das Maximum der Abweichung zu höheren Temperaturen. Es ist leicht vorstellbar, dass aus der Überlagerung der Abweichungen vieler Teilchengrößen eine kontinuierliche Abweichung über den gesamten Temperaturbereich entsteht. Wegen der Willkürlichkeit der Annahme einer Teilchengrößenverteilung ist auf die Darstellung dieses Zusammenhangs in einer zusätzlichen Abbildung verzichtet worden.

Der Einfluss der Teilchengröße auf die normierte und die integrale Abweichung kann in Abb. 5.6 beobachtet werden: Auf der linken Seite sind die normierten Abweichungen für die Teilchenradien zwischen 1,5 und 2,5 nm dargestellt. Der Abweichungspeak verschiebt sich für größere Teilchen zu höheren Temperaturen und wird breiter. Die integrale Abweichung (rechts) nimmt mit dem externen Feld nach einem Exponentialgesetz ab. Um den Zusammenhang zu beschreiben, wurde folgende Funktion verwendet:

$$f(B) = \text{abw}(B = 0) \cdot \exp\left(-\frac{B_{\text{ext}}}{B_{\text{abkling}}}\right). \quad (5.38)$$

Das Abklingfeld ist für die hier gewählten Parameter nahezu unabhängig von der Teilchengröße und hat den Wert $(0,120 \pm 0,005)$ T. $\text{abw}(B = 0)$ ist die Abweichung in Kelvin für $B = 0$.

Bei ansonsten fixen Parametern wurde in Abb. 5.7 die Anisotropie variiert. Für höhere Werte der Anisotropie schiebt sich der Peak zu höheren Temperaturen und wird dabei breiter und flacher. Der feldabhängige Verlauf der integralen Abweichung ist auf der rechten Seite dargestellt. Die Abweichung für $B = 0$ ist für die gewählten Parameter nahezu konstant bei 70 ± 10 K. Das Abklingfeld ändert sich aber deutlich von 53 mT für $K = 200.000 \text{ J/m}^3$ über 94 mT für 300.000 J/m^3 bis 120 mT für 400.000 J/m^3 . Dies ist ein nahezu ideal linearer Zusammenhang $(3,0 \cdot 10^{-7} \frac{\text{T}}{\text{J/m}^3})$.

Als letztes wurde der Einfluss des Wechselwirkungsparameters λ untersucht (Abb. 5.8). Es wurden nur negative Werte λ betrachtet, da der Einfluss der Wechselwirkung auch in den Messungen

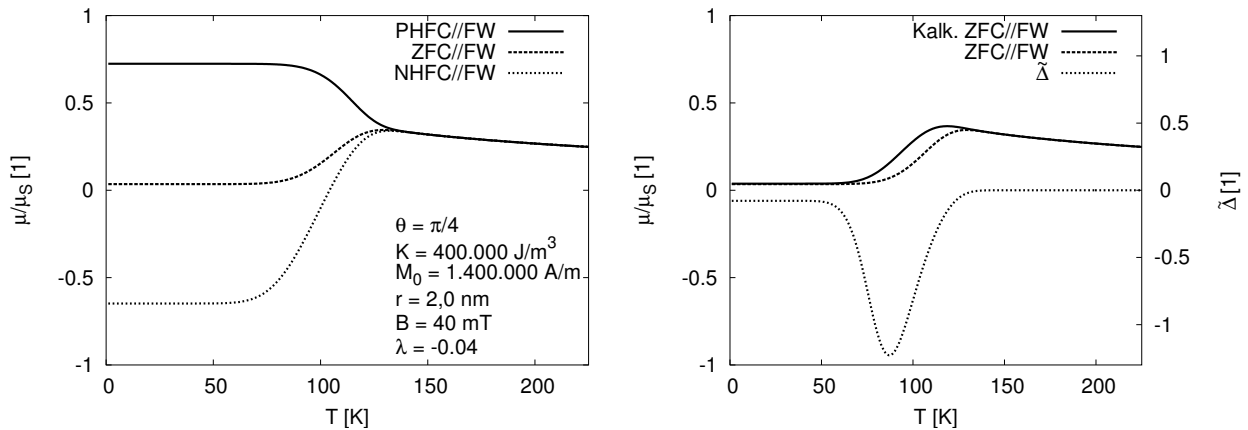


Abbildung 5.4: Dargestellt sind die drei benötigten Kurven des magnetischen Momentes (links) und die daraus resultierende Abweichung (rechts) zusammen mit dem kalkulierten ZFC//FW-Moment und dem direkt simulierten ZFC//FW-Moment.

das magnetische Moment der Probe zu erniedrigen scheint. Je größer der Wechselwirkungsparameter wird, umso größer wird die Abweichung bei $B = 0$. Die integralen Abweichungen konnten wiederum durch das oben beschriebene Exponentialgesetz gefittet werden (links). Die Parameter dieser Fits sind auf der rechten Seite abgebildet. Die Abweichung für $B = 0$ steigt nahezu linear an (rechte Skala). Das Abklingfeld ist im Bereich $0,002 \leq -\lambda \leq 0,03$ nahezu konstant bei 130 mT und fällt nur leicht ab mit zunehmendem λ (linke Skala). Prinzipiell muss das Abklingfeld für sehr kleine Wechselwirkungsparameter zunehmen: Für $\lambda = 0$ ist die Abweichung konstant null, im Exponentialgesetz würde dies einem unendliche großen Abklingfeld entsprechen. Diese Tendenz ist für Werte von $-\lambda \leq 0,001$ vorhanden.

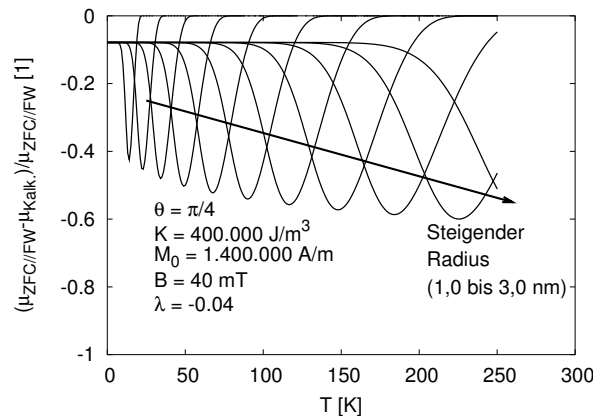


Abbildung 5.5: Es ist die Abweichung für viele Teilchenradien zwischen 1,0 und 3,0 nm gezeichnet. Die gemeinsame Abweichung als Summe der einzelnen Abweichungen würde wie erwartet eine breite Verteilung über den gesamten Temperaturbereich zeigen (keine Abbildung).

5.1.4 Abschließende Diskussion zur Zwei-Niveau-Relaxation

Mit der Erweiterung des Stoner-Wohlfarth-Bildes von Nano-Teilchen um den Relaxationsansatz und einen zusätzlichen mean-field Term konnte der Einfluss der Parameter Teilchengröße, Teil-

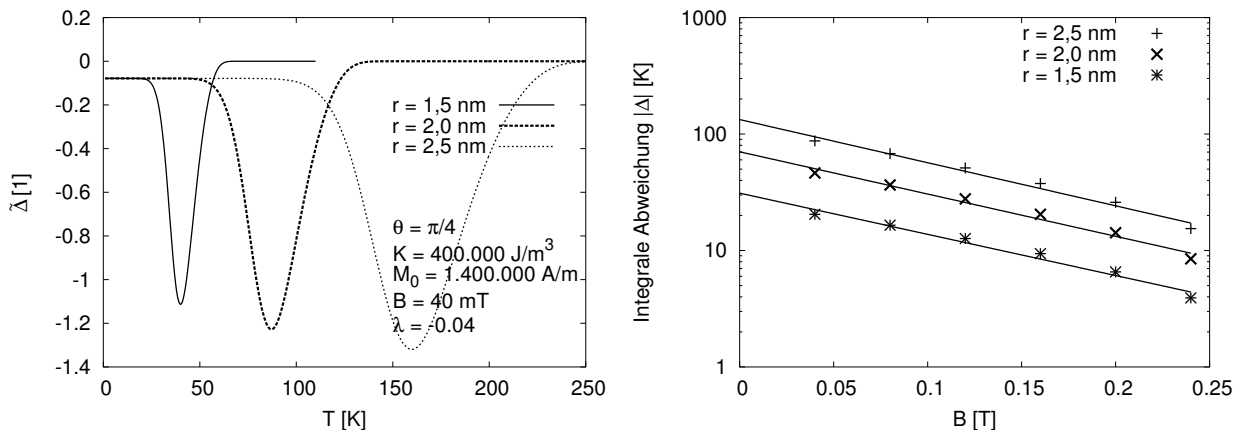


Abbildung 5.6: Für drei Radien wurde die feldabhängige Abweichung berechnet. Prinzipiell zeigen kleinere Teilchen auch eine kleinere Abweichung. Alle Kurven scheinen jedoch exponentiell mit dem externen Feld nach dem gleichen Gesetz und der gleichen Abklingkonstante abzunehmen.

chenanisotropie und Teilchenwechselwirkung studiert werden. Zum einen konnte die temperaturabhängige normierte Abweichung betrachtet werden, zum anderen war die Auswertung der integralen Abweichung in Abhängigkeit vom externen Feld möglich. Diese Abhängigkeit (Abklingfeld und Abweichung für $B = 0$) zeigt einige charakteristische Eigenschaften:

1. Das Abklingfeld (Abklingkonstante) ist unabhängig von der Teilchengröße. Die Abweichung für $B = 0$ zeigt eine Zunahme für größer werdende Teilchen ($\text{abw}(B = 0) \propto V_P$).
2. Die Anisotropiekonstante hat nur einen kleinen Einfluss auf die Abweichung für $B = 0$. Im Rahmen der Genauigkeit ist die Abweichung für $B = 0$ konstant. Das Abklingfeld hingegen ist direkt proportional zur Anisotropie.
3. Der Wechselwirkungsparameter λ ist proportional zur Abweichung bei $B = 0$. Das Abklingfeld fällt für $0,002 \leq -\lambda \leq 0,03$ nur leicht ab und zeigt für kleinere Werte von $|\lambda|$ wieder einen Anstieg.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Parameter gänzlich unterschiedliche Einflüsse haben. Wird davon ausgegangen, dass die Teilchengröße bekannt ist (z. B. aus Raumtemperatur-Magnetisierungsmessungen mit der Annahme, dass die Teilchen superparamagnetisch sind), sind die beiden verbleibenden Parameter Wechselwirkung und Anisotropie voneinander getrennt: Das Abklingfeld ist proportional zur Anisotropiekonstante K und die Abweichung bei $B = 0$ ist proportional zum Wechselwirkungsparameter λ .

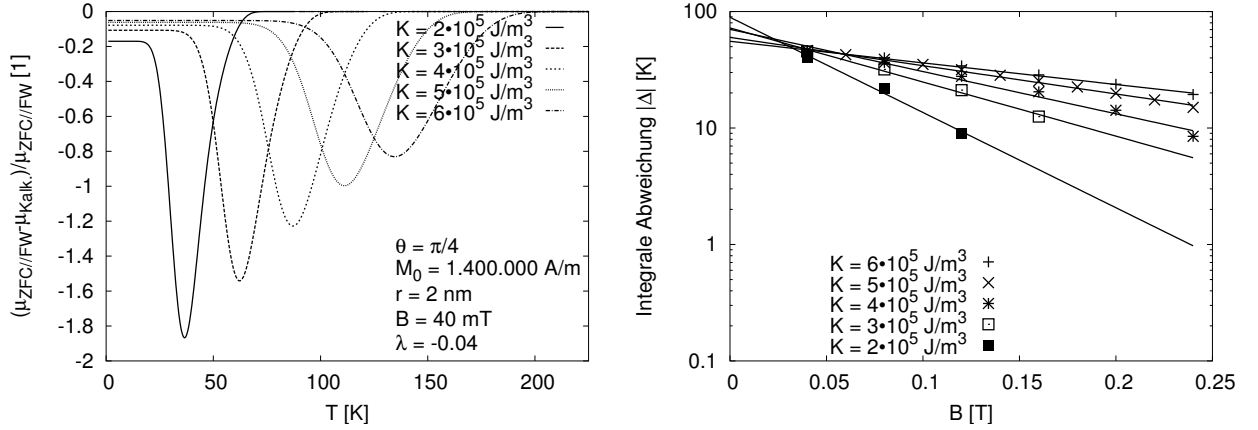


Abbildung 5.7: Für fünf verschiedene Anisotropien wurde die feldabhängige Abweichung berechnet. Prinzipiell zeigen Teilchen mit kleinerer Anisotropie eine kleinere Abweichung. Das Abklingen geschieht in jedem Fall nach einem Exponentialgesetz. Die Steigungen beziehungsweise Abklingfelder sind jedoch deutlich anisotropieabhängig.

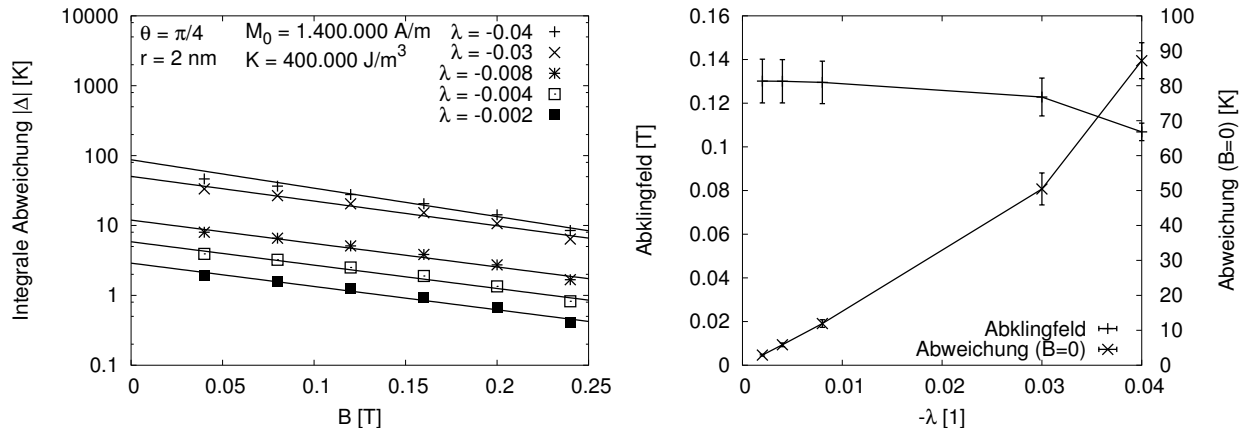


Abbildung 5.8: Für fünf verschiedene Wechselwirkungsparameter λ wurde die feldabhängige Abweichung berechnet. Prinzipiell ist die integrale Abweichung bei $B = 0$ für kleine Wechselwirkungsparameter kleiner als für große Wechselwirkungsparameter. Die Parameter des angefiteten Exponentialgesetzes sind auf der rechten Seite dargestellt. Während die Abweichung für $B = 0$ nahezu linear ansteigt, ist die Abklingkonstante (das typische Abklingfeld) nahezu konstant für $-\lambda \leq 0,03$.

5.2 Monte-Carlo-Simulation

Im vorangegangenen Kapitel wurde eine Möglichkeit eingeführt, analytisch das Verhalten von wechselwirkenden Teilchen im Rahmen eines in dieser Arbeit erweiterten Stoner-Wohlfarth-Modells zu beschreiben. Dabei musste vereinfachend angenommen werden, dass sich die Wechselwirkung auf einen mean-field-Term beschränkt. Ein realistischer Ansatz zur Beschreibung der Wechselwirkung geht über Dipolfelder. Dabei erscheint es aber nicht möglich, ein System aus 10^{15} wechselwirkenden Teilchen (wie in einer echten Probe) zu beschreiben. Deshalb ist es nötig, sich auf kleinere Teilchenanzahlen zu beschränken. Für die Magnetisierung via Dipolfelder wechselwirkender Teilchen gibt es jedoch keine analytische Beschreibung im Sinne einer Funktion. Übrig bleibt eine heuristische Beschreibungsmethode, wie sich diese Teilchen in gewissen Modellen verhalten sollten, wie sie in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellt wurde oder die Simulation mittels eines zu bestimmenden Modells.

Hierbei ist es lediglich nötig, alle in dem System auftauchenden Energien in die Modellrechnung einzuarbeiten, um ein zeitabhängiges Verhalten zu simulieren. Die Monte-Carlo-Methode ist eine Methode, die in dieser Art arbeitet und heißt so, weil Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen des Systems (denen verschiedene Energien zugeordnet sind), auch nach statistischen Kriterien angenommen oder verworfen werden. Die folgende Einführung ist eine Beschreibung der verwendeten Vorgehensweise, an entscheidenden Stellen ist angegeben, warum gerade in einer speziellen Art und Weise vorgegangen wurde und warum nicht anders. Eine gute allgemeine Einführung in die Monte-Carlo-Simulation bietet das Buch von Landau und Binder [43].

5.2.1 Das zu simulierende System

Ziel ist die Simulation eines Systems aus Co-Nano-Teilchen, wie es in den experimentell untersuchten Ferrofluiden vorliegt.

Vor Beginn der Simulation muss das System genau charakterisiert werden: Eine Teilchengrößenverteilung ist vorzugeben und die Abstände und Orientierungen der leichten Achsen sind festzulegen. Die Wechselwirkung soll ausschließlich via *Dipol-Dipol-Wechselwirkung* erfolgen. Das lokale Feld am Ort eines Teilchens wird als Summe aus dem von außen angelegten Magnetfeld und den Dipolfeldern der Nachbarn in einem bestimmten Umkreis berechnet. Die Dipolfelder werden dabei als Feld eines Punktdipols berechnet und wirken auf die anderen Teilchen wie auf Punktdipole. Wie im Anhang C.2 gezeigt wird, kann diese Näherung bei kleinen Abständen¹ nicht mehr angewandt werden. Da der Rechenaufwand für eine genauere Berechnung aber ins Unermessliche steigen würde, muss dieser Fehler in Kauf genommen werden. Austauschkopplung wird wegen der erzwungenen großen Abstände zwischen den Teilchen nicht in Betracht gezogen.

5.2.2 Theorie zur verwendeten Monte-Carlo-Simulation

Bei der hier verwendeten Monte Carlo Simulation kam der Metropolis-Algorithmus zur Anwendung [48]. Dabei wird lediglich die Gesamtenergie des Systems benötigt und nach gewissen Regeln über die Änderung der freien Parameter entschieden. Die genaue Vorgehensweise ist wie folgt:

1. Auswahl eines Anfangszustandes (Lage und Größe der Teilchen, Orientierungen der leichten Achsen, Richtung der Magnetisierung, Temperatur, Magnetfeld).

¹Wenn der Abstand Kern-Kern der Teilchen unter dem Vierfachen des Radius liegt, ist die Punktdipolnäherung verletzt.

2. Wähle den zu untersuchenden Spin (Teilchen) aus.
3. Ändere die Richtung der Magnetisierung des zu untersuchenden Spins zufällig um einen kleinen Winkel und berechne die Energiedifferenz ΔE zum vorhergehenden Zustand (die Energie setzt sich zusammen aus Anisotropie- und Zeemann-Energie jedes einzelnen Teilchens im externen Feld und im Feld aller anderen).
4. Generiere eine Zufallszahl rnd zwischen null und eins: $0 < rnd < 1$.
5. Wenn $rnd < \exp(-\Delta E/k_B T)$, behalte die Änderung bei, ansonsten nehme die Richtungsänderung zurück.
6. Wähle den nächsten zu untersuchenden Spin (Teilchen) aus und gehe zu 3.

Mit diesem Algorithmus relaxiert das System in den Gleichgewichtszustand, der für große Systeme durch eine Boltzmann-Verteilungsfunktion beschrieben werden kann. Das magnetische Moment kann „gemessen“ werden durch Summation der Projektion der Teilchenmomente auf die Feldrichtung. Der Vorteil dieses einfachen Algorithmus ist, dass auch Spins mit verschiedenen magnetischen Momenten und verschiedenen Orientierungen für ein System (eine „Probe“) eingesetzt werden können, ohne dass der Rechenaufwand dadurch größer wird. Bei der Zwei-Niveau-Relaxation muss die Simulation für jede Teilchengröße oder jede Orientierung einzeln durchgeführt werden und eine stetige Verteilung ist nicht zu realisieren.

Monte-Carlo-Zeitschritt

Die im vorhergehenden Abschnitt aufgezeigten MC-Schritte können für den Fall, dass die Gleichgewichtsmagnetisierung gesucht wird, solange angewandt werden, bis im Mittel keine Änderungen mehr auftreten. Anders verhält es sich, wenn ein dynamisches Nichtgleichgewicht simuliert werden soll. Die Simulationen sollen vergleichbar sein zu den Experimenten, die mit einer bestimmten Temperaturrate aufgenommen wurden. Die Zeit spielt also offensichtlich eine Rolle. Die Frage nach der Dauer für einen MC-Schritt kann nicht einfach beantwortet werden. Da sich die Relaxationsraten (wie aus der Zwei-Niveau-Relaxation bekannt) im Temperaturbereich von 5 bis 300 K um mehrere Größenordnungen ändern, scheint eine genaue Bestimmung der Zeit eines MC-Schritts ohne weitere Annahmen nahezu unmöglich. Damit ist ausgeschlossen, Aussagen über „echtes“ Zeitverhalten zu machen.

Ein Wort zu Zufallszahlengeneratoren

In Schritt 4 des Metropolis-Algorithmus und auch bei der Initialisierung der Anfangszustände des Systems (Lage der Teilchen etc.) werden Zufallszahlen benötigt. Sollen mit einem Computer Zufallszahlen erzeugt werden, so sind dafür Algorithmen notwendig, die gewisse Rechnungen vornehmen und Zahlen ausgeben. Abhängig von den Startwerten eines solchen Algorithmus kommen aber bei einem deterministischem Algorithmus immer die gleichen Zahlen heraus. Deshalb werden diese Algorithmen auch *Pseudozufallszahlengeneratoren* genannt. Üblicherweise werden Schieberegister verwendet, ein gebräuchliches Verfahren, das auch in dieser Arbeit verwendet wurde, ist das von Kirk-Patrick und Stoll [40]. Ob ein Zufallszahlengenerator „gut“ funktioniert, kann zum Beispiel mit Random-walk-Verfahren getestet werden. Ein weiterer Test ist die Überprüfung der Autokorrelation in einer Menge von Zufallszahlen.

Randbedingungen

Da die statistische Untersuchung von Teilchensystemen beschränkt ist auf maximal einige wenige tausend Teilchen, spielen Randeffekte eine große Rolle, während sie in einer Probe, die typischerweise aus 10^{15} Teilchen besteht, nahezu vernachlässigt werden können. Deshalb ist die Wahl der Randbedingungen bei der Simulation wichtig. Hier sollen einige Möglichkeiten vorgestellt werden, die bei einer dreidimensionalen Simulation in Frage kommen. Für weitere Details siehe [43].

Bei nichtwechselwirkenden Teilchen ist es nicht nötig, Randbedingungen zu definieren, da nur jedes Teilchen einzeln für sich betrachtet wird. Wechselwirken die Teilchen miteinander, werden die Teilchen in der Mitte des betrachteten Systems realistisch mit allen ihren Nachbarn simuliert, während die Teilchen am Rand nur Dipolfelder von einer Seite spüren. Die äußeren Spins sind also typischerweise verkantet und zeigen andere Eigenschaften als die inneren Spins.

Eine andere Möglichkeit ist es, periodische Randbedingungen zu wählen. Dies birgt die Gefahr, unphysikalische Oszillationen in Form einer stehenden Welle auf das System aufzuprägen. Außerdem könnte es passieren, dass auf diese Weise ein Teilchen mit sich selbst wechselwirkt und deshalb unphysikalische Zustände bevorzugt werden.

Die Aufsummation der Dipolfelder am Ort eines jeden Teilchens kann auf einen gewissen Radius um das Teilchen beschränkt werden, wobei die restlichen Teilchen in der Probe wiederum durch einen isotropen mean-field-Term berücksichtigt werden². Bei der hier vorgestellten Simulation konnten auf Grund der beschränkten Rechenkapazitäten lediglich 150 Teilchen berücksichtigt werden. Es werden keine Randbedingungen angenommen, aber alle Teilchen wechselwirken wiederum mit allen anderen. Auf diese Weise muss kein zusätzliches mean-field berücksichtigt werden. Beim Bestimmen des Zustandes (Energie, Magnetisierung) des Systems wird nur auf die inneren Spins zurückgegriffen, da diese wie oben erläutert die „richtigere Umgebung spüren“.

Die Realisation des Modells: Verwendete Parameter und Energien

Simuliert wurden 150 Teilchen, die in einem Würfel zufällig angeordnet wurden. Dabei wird darauf geachtet, dass es nicht zu Überlagerung der Partikel kommt und ein gewisser Mindestabstand eingehalten wird (so wie es auch bei Ferrofluiden durch die organische Hülle gegeben ist). Das Volumen des Würfels kann frei bestimmt werden. Dadurch ändert sich der mittlere Abstand und damit die Stärke der Dipolfelder. Die Teilchen haben eine Teilchengrößenverteilung, die einer logarithmischen Normalverteilung gehorcht. Die Teilchen werden als Co-Teilchen mit uniaxialer Anisotropie angenommen und die leichten Achsen können entweder mit dem äußeren Feld oder statistisch orientiert sein. Dies entspricht den zwei Fällen, die auch im Experiment realisiert werden können. Die Anfangsmagnetisierungsrichtung jedes Teilchens muss ebenfalls bestimmt werden und kann durch einige Anfangsrelaxationsschritte den äußeren Gegebenheiten (Feld, Temperatur) angepasst werden. Zu den Parametern gehören Energien, die nur kurz besprochen werden, da sie bereits bei der Betrachtung von Stoner-Wohlfarth-Partikeln verwendet wurden:

Magnetostatische Energie (2π -periodisch)

$$E_M = -M_0 \cdot V \cdot B_{\text{lokal}} \cos \phi \quad (5.39)$$

V ist das Volumen des Teilchens, B_{lokal} bezeichnet das Feld am Ort des Teilchens und M_0 ist die Magnetisierung von bulk-Co. ϕ ist der Winkel zwischen dem lokalen Feld und der Magnetisierung

²Die Stärke des Dipolfeldes nimmt zwar mit $1/r^3$ ab, die Anzahl der Teilchen steigt aber mit r^3 mit zunehmendem berücksichtigten Radius.

des Teilchens.

Anisotropie-Energie (π -periodisch)

$$E_K = -K \cdot V \cdot \cos^2(\phi - \theta) \quad (5.40)$$

K bezeichnet die Anisotropiekonstante, V das Volumen des Teilchens, θ den Winkel zwischen dem externen Feld und der leichten Achse des Teilchens. ϕ ist wie oben der Winkel zwischen dem lokalen Feld und der Magnetisierung des Teilchens.

Dipol-Dipol-Wechselwirkung Dipol-Dipol-Kopplung stellt in Ferrofluiden die Wechselwirkung mit dem größten Einfluss dar [45]. Deshalb wird sie zur Simulation hier verwendet.

Das oben beschriebene Feld B_{lokal} am Ort eines Teilchens setzt sich aus dem externen Feld und der Summe der Dipolfelder der übrigen Teilchen zusammen. Das Dipolfeld eines Teilchens berechnet sich zu:

$$\vec{B}_{\text{dip}} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{\vec{\mu}_P}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_P \cdot \vec{r}) \cdot \vec{r}}{r^5} \right). \quad (5.41)$$

Das Feld ist anisotrop, nicht radialsymmetrisch und kann in Abb. 5.9 betrachtet werden. Das Feld ist rotationssymmetrisch zur Achse des erzeugenden Spins in der Mitte der Abbildung. Die übrigen Pfeile geben nur die Richtung des Feldes an, nicht aber die Stärke.

Das Dipolfeld am Ort des i -ten Teilchens berechnet sich als Vektor-Summe zu:

$$B_{\text{lokal}}^i = -\frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{j \neq i} \left(\frac{\vec{\mu}_{P,j}}{|\Delta r_{ij}|^3} - \frac{3(\vec{\mu}_{P,j} \cdot \Delta \vec{r}_{ij}) \Delta \vec{r}_{ij}}{|\Delta r_{ij}|^5} \right) \quad (5.42)$$

$$\Delta \vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j \quad (5.43)$$

\vec{r}_i und \vec{r}_j sind hierbei die Ortsvektoren des i -ten bzw. j -ten Teilchens und $\vec{\mu}_{P,j}$ das magneti-

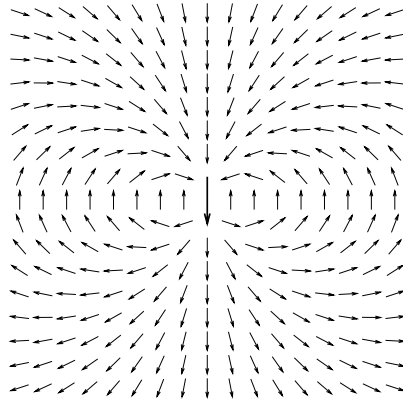


Abbildung 5.9: Magnetostatisches Dipolfeld eines punktförmig idealisierten Dipols (Mitte). Die Längen der Vektoren sind nicht in Einklang mit der Stärke des Feldes an ihrem Ort, sondern sind der besseren Erkennbarkeit wegen identisch gewählt.

sche Moment des j -ten Teilchens. Mit diesen Werten ist es schon möglich, die Gesamtenergie des Systems als Summe der genannten Energien zu bestimmen. Entscheidend sind aber noch einige

Parameter, die den Ablauf der Simulation bestimmen. Die Anzahl der Monte-Carlo-Schritte pro Temperaturintervall bestimmt dabei, wie viel „Zeit“ dem System zum Relaxieren in den Gleichgewichtszustand gelassen wird. Da die Simulationen mit Nichtgleichgewichtszuständen verglichen werden sollen, darf nicht zu lange gewartet werden. Die verwendeten und im Anschluss präsentierten Werte sind Ergebnisse von kleinen Versuchsreihen und erfüllen die obige Forderung. Mit der Anzahl der Monte-Carlo-Schritte pro Temperaturschritt wird implizit auch die Temperatur bestimmt, bei der das System sein Gleichgewicht erreicht. Diese Temperatur wird in erster Näherung auch als Blocking-Temperatur bezeichnet, weshalb die Methode nicht zur Bestimmung derselben geeignet ist.

Das „Messen“ der Größen Magnetisierung und Energie erfolgt üblicherweise durch Mitteln über einige Monte-Carlo-Schritte. Auf diese Weise kann auch gleich ein statistischer Fehler für die Werte berechnet werden. Oben wurde schon angedeutet, dass die Energie bei der Richtungsänderung eines Spins berechnet werden muss. Diese Winkeländerung wird beschränkt auf einen kleinen Bereich. Wäre es dem Spin mit einem Schritt möglich, eine 180° -Drehung zu vollziehen, würde die Anisotropiebarriere keine Wirkung haben, sie würde einfach übersprungen. Dies wird dadurch verhindert, dass lediglich kleine Winkeländerungen $\Delta\phi_{\max}$ erlaubt werden, sodass für das Überwinden der Anisotropiebarriere mindestens zwei oder drei Schritte in einer Richtung nötig sind. Dadurch wird es erst möglich, Blocking-Verhalten zu simulieren, die Simulation dauert aber natürlich länger.

Die Präsentation und Diskussion der Ergebnisse geschieht zusammen mit der Diskussion der experimentellen Ergebnisse an den Ferrofluiden auf S. 101.

6 Verwendete Messapparaturen

In dieser Arbeit werden vornehmlich Magnetisierungsmessungen diskutiert. Dabei kann nur die Magnetisierung der gesamten Probe gemessen werden, es handelt sich um eine *globale Messmethode* ohne Ortsauflösung. Für die Messung der feld- und temperaturabhängigen Magnetisierung gibt es verschiedene Apparate mit verschiedenen Funktionsprinzipien. Als Beispiele seien hier genannt:

Faraday-Waage Bei diesem Prinzip wird die Kraft gemessen, die auf die Probe in einem inhomogenen Magnetfeld wirkt [72].

VSM (Vibrating Sample Magnetometer nach Foner) Die Probe schwingt in einem Pick-Up-Spulensystem und induziert dort eine Spannung [27, 28, 50].

SQUID-Magnetometer Die Probe wird durch eine supraleitende Spulenordnung (Gradiometer) gezogen und induziert dabei eine Spannung.

Zur Anwendung kam für die Arbeit ein SQUID-Magnetometer, weshalb im folgenden Abschnitt das Funktionsprinzip ein wenig näher erläutert wird und auf die Auswertung der erhaltenen Response-Kurven unter Berücksichtigung von Untergrundsignalen Wert gelegt wird.

Da die Proben auch im TEM untersucht wurden, wird kurz auf die Funktionsweise mit besonderer Berücksichtigung der EELS-Einheit (electron energy loss spectroscopy) eingegangen.

6.1 SQUID

Bei einem SQUID (Superconducting **Q**Uantum **I**nterference **D**evice) handelt es sich um eine supraleitende Anordnung, die es erlaubt, mit hoher Genauigkeit magnetische Felder zu messen. Die Wirkungsweise beruht auf der in Supraleitern auftretenden sehr großen quantenmechanischen Kohärenzlänge in Verbindung mit den von schwacher Supraleitfähigkeit herrührenden Effekten.

Da es für die Beschreibung der prinzipiellen Wirkungsweise eines SQUID's nicht unbedingt notwendig erscheint, eine explizite Behandlung der Supraleitung und der Theorie von *Josephson-Kontakten* vorzuschicken, soll auch hier darauf verzichtet werden und nur ein Hinweis auf die einschlägige Literatur erfolgen (Buckel und Kleiner [15]).

Im Prinzip besteht ein SQUID aus einer ca. 1 cm^2 großen, supraleitenden Schleife, in die eine oder mehrere Grenzschichten bzw. Engstellen, *weak links* oder *Josephson-Kontakte* genannt, eingebaut sind. Auf diese Weise wird der kritische Strom I_C auf einige $10\mu\text{A}$ begrenzt. In einem solchen Ring liegt der eingeschlossene magnetische Fluss Φ ($\Phi = \iint_F \vec{B} d\vec{f}$; \vec{F} : von \vec{B} durchzogene Fläche) nur in ganzzahligen Vielfachen eines Flussquants $\Phi_0 = \frac{h}{2e}$ vor und kann sich auch nur entsprechend ändern:

$$\Phi_i = k\Phi_0 \text{ mit } k = 1, 2, \dots \quad (6.1)$$

bzw.

$$\Delta\Phi_{\min} = \Phi_0 \quad (6.2)$$

(Beispiel: Fläche=1cm², $\Delta B = 2 \cdot 10^{-11}$ T $\rightarrow \Delta\Phi = \Phi_0$).

Durch Registrierung dieser Flussänderung können somit Magnetfelder sehr genau vermessen werden. Die praktische Durchführung geschieht wie folgt:

Wird ein wie oben beschriebener Ring in ein äußeres Magnetfeld \vec{B}_a gebracht, so resultiert daraus in diesem ein externer Fluss Φ_a . Da aber im Allgemeinen $\Phi_a \neq k\Phi_0$ ist, wird die Quantisierungsbedingung (Gl. 6.1) durch einen Abschirmstrom I_S , der den Ring durchfließt, erzwungen:

$$\Phi_i = \Phi_a + LI_S = k\Phi_0 \quad (6.3)$$

(L : Induktivität des Ringes).

Da der Suprastrom I_S wie oben erwähnt durch I_C begrenzt wird, kann es zu folgenden Situationen kommen:

Wird B_a und damit auch Φ_a immer größer, so muss der Abschirmstrom I_S ebenfalls zunehmen. Muss dabei I_C überschritten werden, so können abhängig von dem Produkt aus L und I_C Flussquanten in den Ring eindringen. Danach reicht zunächst wieder ein Abschirmstrom aus, der unter dem kritischen Wert liegt. Die Abb. 6.1 zeigt die Abhängigkeit des Flusses durch den Ring von Φ_a für den Fall $LI_C = \frac{3}{4}\Phi_0$.

Zur Erklärung des dargestellten Verlaufs: Wird von null ausgehend Φ_a gesteigert, so gelingt die

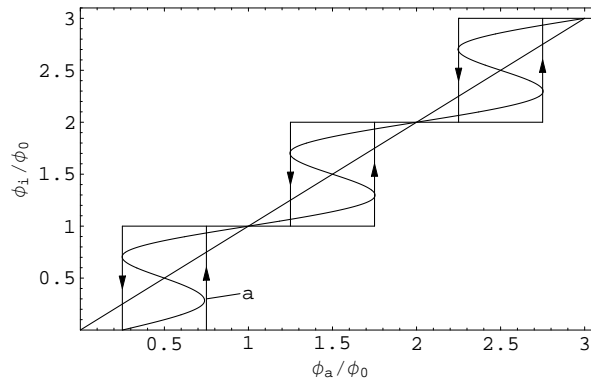


Abbildung 6.1: Abhängigkeit des magnetischen Flusses Φ_i durch einen Zylinder mit einem Bereich schwacher Kopplung von einem äußeren Fluss Φ_a für den Fall $LI_C = \frac{3}{4}\Phi_0$.

Abschirmung bis $\Phi_a = LI_C = \frac{3}{4}\Phi_0$ (Punkt (a)). Nun dringt ein Flussquant in den Ring ein. Da aber dieser Wert um $\frac{1}{4}\Phi_0$ größer ist als der angelegte Fluss, fließt nun ein Suprastrom I_S in entgegengesetzter Richtung wie vorher, um den restlichen Fluss zu tragen: $I_S = \frac{1}{4} \frac{\Phi_0}{L}$.

Wird bei weiterer Flussteigerung $\Phi_a = \Phi_0$, so verschwindet I_S wieder.

Diese beschriebenen Stromoszillationen setzen sich weiter fort: Bis zum Wert $\frac{7}{4}\Phi_0$ steigt I_S wieder an. Nun gelangt insgesamt ein Fluss von $2\Phi_0$ in den Ring und die Flussdifferenz wird wieder von I_S getragen.

Bei dem SQUID der PTB handelt es sich um ein System mit nur einem Josepson-Kontakt, das mit der nachstehend beschriebenen Radiofrequenzmethode betrieben wird (rf-SQUID). Dabei wird der Einfluss des Ringes auf einen rf-Schwingkreis ($f \approx 10^7$ Hz) registriert: Dringt ein Flussquant in den Ring ein, so führt das zu einem Spannungsimpuls an dem Kreis. Durch die hohe Frequenz

kommt es zu einer Vielzahl von solchen Impulsen pro Zeiteinheit, die schließlich die resultierende Signalspannung bilden.

Es kann gezeigt werden, dass die Signalspannung in einer charakteristischen Weise (siehe Abb. 6.2) von dem äußeren magnetischen Feld bzw. Fluss abhängt.

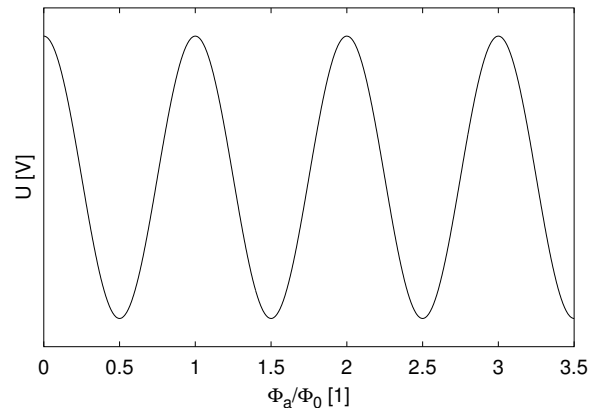


Abbildung 6.2: Abhängigkeit der SQUID-Signalspannung bei rf-Anordnung vom äußeren Fluss Φ_a .

Bei dem uns von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig für Messungen zur Verfügung gestellten SQUID-Magnetometer handelt es sich um das Modell MPMS-2 der Firma Quantum Design (San Diego, USA).

Ein Foto des Aufbaus ist in Abb. 6.3 dargestellt.

Das zur Magnetisierung der Proben notwendige Feld wird mit Hilfe eines supraleitenden Magne-



Abbildung 6.3: Foto der Apparatur in der PTB (Meissner-Bau), aufgenommen am 23.05.2003. Links der Computer zur Datenverarbeitung, in der Mitte die für den Betrieb nötigen elektrischen Komponenten und rechts das eigentliche Magnetometer mit dem internen Helium-Tank.

ten im Bereich von $\pm 5,5$ T mit einer relativen Unsicherheit von 1% erzeugt. Die Temperatur kann im Bereich 1,9 K bis 320 K mit einer Unsicherheit von 0,5% geregelt werden. Neben der Möglichkeit, Messungen bei fester Temperatur vorzunehmen, bietet das SQUID in der PTB seit einem Umbau im Jahre 2002 auch die Möglichkeit, mit Temperaturrampen zu arbeiten. Dabei wird die

Temperatur linear mit der Zeit von einem Startwert zu einem Endwert gefahren und währenddessen die Messungen vorgenommen. Von dieser Möglichkeit wurde nach einer Überprüfung des Temperaturverlaufs ausgiebig Gebrauch gemacht, da so sehr viel Messzeit gespart werden kann. Zum Vergleich: Beim festen Anfahren von Temperaturen und Messen in Schritten von 5 K ergibt sich eine *effektive Temperaturrate* von 1 K/min. Beim Benutzen der Temperaturrampenfunktion sind sehr viele höhere Raten möglich (bis zu 10 K/min), gemessen wurde jedoch, wenn nicht anders angegeben, mit 3 K/min. Desweiteren gab es beim Anfahren von festen Temperaturen immer das Problem von „Überschwingern“. Dies ist insbesondere bei der Beobachtung von temperatur- und zeitabhängigen Relaxationsphänomenen ein großes Problem, das so umgangen werden konnte.

6.1.1 Auswerteprogramm

Prinzipiell besteht die Möglichkeit eine Untergrundkorrektur vorzunehmen. Die einfachste Methode ist die ermittelten Magnetisierungswerte von Probe mit Probenhalter beziehungsweise Probenhalter alleine voneinander abzuziehen. Die richtige Korrektur sieht jedoch vor, die Response-Kurven von Probe mit Untergrund und Untergrund alleine voneinander zu subtrahieren und anschließend zu fitten (Theriefunktion Gl. 6.9). Dies macht im Allgemeinen Sinn, weil das reine Untergrund-Signal keine Response-Kurve wie ein Punktdipol liefert.

Diese Möglichkeit hat die DOS-Software, die bis Ende 2003 eingesetzt wurde, jedoch nicht geboten. Deshalb wurde diese Möglichkeit selber programmiert. Die für das Fitten der Response-Kurve notwendige Theriefunktion wird im Folgenden hergeleitet:

Wird eine Probe durch die Spulenordnung (Gradiometer, 2. Ordnung, s. Abb. 6.4) gezogen, wird in den Spulen eine Spannung induziert, die gemessen werden kann. Gerechnet wird umge-

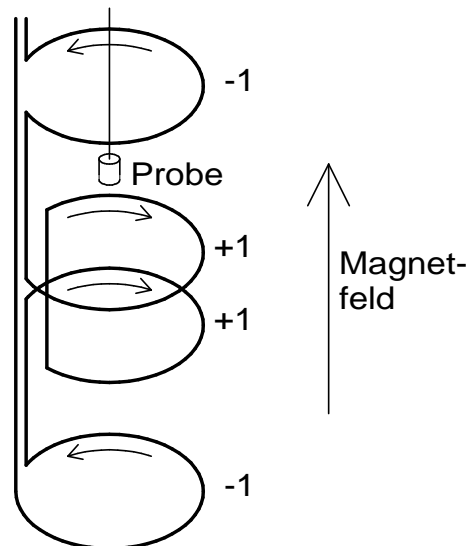


Abbildung 6.4: Das Gradiometer 2. Ordnung mit angedeutetem Wickelsinn der Windungen, äußerem Magnetfeld und Probe.

kehrt: Welches Feld wird durch einen Strom I auf der Achse der Spulenordnung in Projektion

auf die Achse erzeugt? Nach dem Biot-Savart Gesetz gilt:

$$\vec{H} = \int_S \frac{I d\vec{s} \times \vec{r}}{4\pi r^3} \quad (6.4)$$

$$H = \int_S \frac{I dsr \sin 90^\circ}{4\pi r^3} \sin \varphi \quad (6.5)$$

$$= \int_S \frac{I dsR}{(R^2 + z^2)\sqrt{R^2 + Z^2}4\pi} \quad (6.6)$$

$$= \frac{IR}{(R^2 + z^2)^{3/2}4\pi} \underbrace{\int_S ds}_{2\pi R} \quad (6.7)$$

$$= \frac{IR^2}{2(R^2 + z^2)^{3/2}} \quad (6.8)$$

Das Gradiometer in der Apparatur besteht aus vier Spulen (Gradiometer 2. Ordnung). Die Anordnung und der Windungssinn gehen aus Abb. 6.4 hervor. Zusätzlich zu den Signalen der Spulen kommt noch die Drift des SQUIDS hinzu, die in den meisten Fällen in guter Näherung linearisiert werden kann. Nach dieser Linearkorrektur (Subtraktion einer Geraden) kann die Theoriefunktion angefitet werden. Parameter sind je nach Modus der Regression die Amplitude Q_3 und die um ein kleines Q_4 veränderte Probenposition (zum Beispiel durch thermische Ausdehnung des Probenstabes). Der Abstand der äußeren Spulen von den inneren Spulen beträgt $a = 1,519$ cm, der Radius der Spulen ist angegeben mit $R = 0,97$ cm. Die vollständige Fitfunktion lautet (Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 sind Fitparameter):

$$f(z) = Q_1 + Q_2 z + Q_3 \left(\frac{2}{(R^2 + (z + Q_4)^2)^{3/2}} - \frac{1}{(R^2 + (z + Q_4 + a)^2)^{3/2}} - \frac{1}{(R^2 + (z + Q_4 - a)^2)^{3/2}} \right) \quad (6.9)$$

Q_3 ist hierbei proportional zur Amplitude der Kurve und über einen Kalibrierfaktor und die verstärkungsabhängigen Parametern für „range“ und „gain“ gibt Q_3 das magnetische Moment der Probe an. $f(z)$ wird Response-Kurve genannt. Kalibriert wird das Gerät mit der Palladiumprobe Pd881. Diese Probe ist nahezu ideal paramagnetisch und die Suszeptibilität gut bekannt.

6.1.2 Untergrundkorrektur

Mit einem selbstgeschriebenen Programm, das die oben beschriebenen Theoriefunktion enthält, kann das Untergrundsignal korrigiert werden, *bevor* die Response-Kurve gefittet wird. Dazu werden die Response-Kurve der Leermessung und die Response-Kurve der Messung mit Probe auf einen gemeinsamen Verstärkungswert gebracht und punktweise voneinander subtrahiert. Die entstehende Kurve wird mit der oben definierten Funktion gefittet. Diese Vorgehensweise ergibt ein besseres Ergebnis als die einfache Subtraktion der magnetischen Momente aus der Leermessung und der Messung mit Probe. Weitere Details finden sich in den Service Notes der Firma QUANTUM DESIGN [21].

6.1.3 Fehlerquellen

Um Fehlmessungen insbesondere bei Proben mit geringem magnetischem Moment zu vermeiden, wurden im Labor der PTB vor der Inbetriebnahme des Magnetometers einige bauliche Verände-

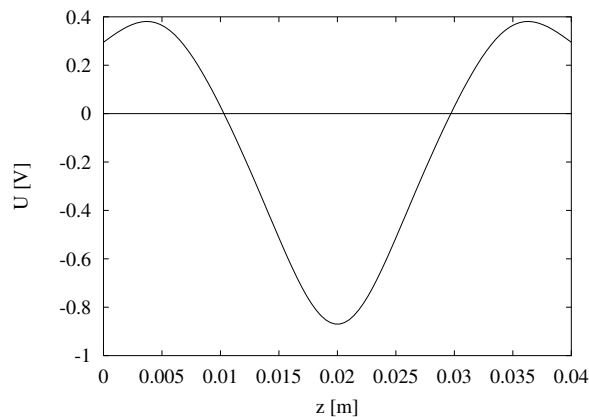


Abbildung 6.5: Dargestellt ist die Response-Kurve einer ideal punktförmigen Probe beim Bewegen durch die Gradiometeranordnung (ohne lineare Drift des SQUIDS). Es ist nur der Bereich dargestellt, der während der Messung normalerweise aufgenommen wird (4 cm). Wichtig ist, die drei Extrema der Kurve aufzunehmen, da sonst nur schlecht über das Vorzeichen der Magnetisierung entschieden werden kann. Von der hier durchgezogen gezeichneten Kurve werden üblicherweise 32 Punkte aufgenommen.

rungen vorgenommen, um den einwandfreien Betrieb des SQUIDS zu ermöglichen:

- Die Neonröhren in der Nähe der Apparatur wurden entfernt.
- Das normale Türschloss wurde durch eins ersetzt, das nur aus „unmagnetischem“ Material besteht.
- Der Lastenkran an der Decke wurde entfernt.

Weitere mögliche Fehlerquellen: In der PTB werden kleine Elektrowagen eingesetzt, um Lasten zu transportieren. Der Betrieb dieser Wagen auf dem Flur zum Labor bringt einen großen Einfluss mit sich. In der Nähe des SQUIDS werden nur Holzstühle verwendet, da die modernen Rollstühle bei Bewegung ebenfalls stören würden. Bereits das Öffnen und Schließen einer Schublade in drei Meter Entfernung ist detektierbar.

6.1.4 Relaxationseffekte im supraleitenden Magneten

Die schon beschriebene Einstellung verschiedener Tieftemperaturzustände (LTMS = low temperature magnetic state) bringt bei supraleitenden Magneten ein Problem mit sich. Beim Einstellen des LTMS durch PHFC wird der Magnet für die Dauer von circa zwei Stunden bei einem Magnetfeld von zwei Tesla gehalten. Bei $T = 5 \text{ K}$ wird im *no overshoot modus* umgeschaltet auf ein kleines Feld in der Größenordnung von 3 bis 100 mT. Da es sich um einen relativ großen Magneten handelt¹, kommt es innerhalb des Magneten zu Stromverteilungsrelaxationseffekten. Dies bewirkt eine Drift im Magnetfeld am Ort der Probe trotz abgekoppelter Stromzufuhr über einen Zeitraum von mehreren Stunden. Dieser Effekt wurde qualitativ und quantitativ mit der Palladium-Probe Pd881 untersucht. Die Ergebnisse lassen sich kurz zusammenfassen: Nach PHFC wird bei einem

¹Die maximale Probenbewegung für einen „full scan“ ist 12 cm, so groß muss auch der homogene Feldbereich und damit der Magnet sein.

„Zielfeld“ von 3 mT ein um circa 0,7 mT zu kleines Feld eingestellt (23% Fehler!) und es kommt über den Zeitraum von 3 Stunden zu Relaxationseffekten in der Größenordnung von 0,4 mT. Nach NHFC ist es genau umgekehrt. Es wird ein Feld eingestellt, dass 1,2 mT zu groß ist und es kommt ebenfalls zu Relaxationseffekten. Der zeitabhängige Feldverlauf ist für zwei Beispielmessungen in

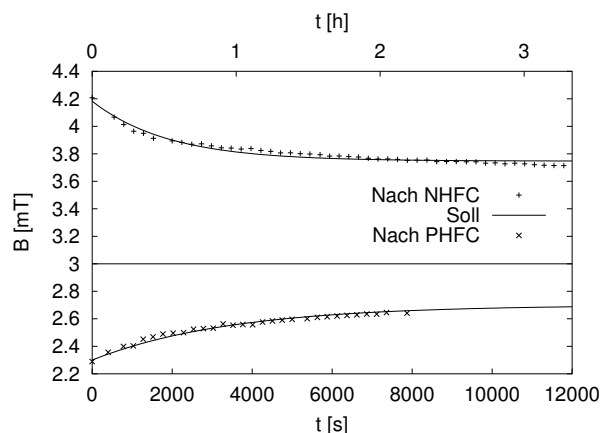


Abbildung 6.6: Dargestellt ist der zeitabhängige Feldverlauf im supraleitenden Magneten nach einem simulierten NHFC- bzw. PHFC-Experiment. Die Zeitkonstante beträgt 1900 s (NHFC) bzw. 3500 s (PHFC). Trotz des eingestellten no overshoot modus kommt es zu Überschwingern (nach PHFC sind die Felder zu klein und nach NHFC zu groß).

Abb. 6.6 dargestellt. Sowohl die relativen als auch die absoluten Fehler nehmen stark ab, wenn das „Zielfeld“ höher gewählt wird. Ab 50 mT sind die Fehler vernachlässigbar.

6.2 TEM

Durch Auflösungen bis hin zu atomaren Abständen bietet die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) einen sehr detaillierten Blick in das Innere des zu untersuchenden Materials.

Der Strahlengang durch ein TEM ist prinzipiell wie der durch ein lichtoptisches Mikroskop. Die Linsen für den Elektronenstrahl werden jedoch durch inhomogene rotationssymmetrische Magnetfelder gebildet. Die durch Glühemission freigesetzten Elektronen werden durch Anlegen einer Hochspannung von einigen Hundert kV beschleunigt. Auf Grund der damit verbundenen geringen de-Broglie-Wellenlänge kann ein theoretisches Auflösungsvermögen im Angström-Bereich erreicht werden.

Streuung des Elektronenstrahls an der Probe bewirkt einen Kontrast am Ende des Strahlenganges, der mit einem Leuchtschirm oder einer CCD-Kamera sichtbar gemacht werden kann. Dieses Bild entsteht durch Amplitudenkontrast zwischen durchgelassener und gestreuter Intensität. Am Institut steht zu solchen Untersuchungen ein modernes Gerät der Firma LEO Elektronenmikroskopie zur Verfügung. Es arbeitet mit einer Beschleunigungsspannung von bis zu 200 kV und erlaubt bei einer Auflösung von etwa zwei Angström auch die Untersuchung kleinster Strukturen. Besonderheit ist aber die Ausstattung zur Elementanalyse. Neben der „klassischen“ Röntgenanalyse (EDX) steht durch das in der Mikroskopsäule eingebaute OMEGA-Filter auch die Energieverlustspektroskopie (EELS) als analytische Methode zur Verfügung. Dabei können durch Untersuchung des Energieverlusts der Bildelektronen die in der Probe enthaltenen Elemente im elektronenmikroskopischen Bild dargestellt werden.

6 *Verwendete Messapparaturen*

Die Auswertung der mit der Elektronenmikroskopie erhaltenen Bilder wird im folgenden Kapitel vorgenommen.

7 Transmissionselektronenmikroskopie

Zur Bestimmung der Teilchengrößenverteilung der Nano-Partikel wurde Elektronenmikroskopie eingesetzt. Mit dem am Institut für Metallphysik und Nukleare Festkörperphysik etablierten Mikroskop (LEO 922) ist es zudem möglich, analytische Messungen an der Probe vorzunehmen. Mittels EELS (electron energy loss spectroscopy) kann der elementspezifische Energieverlust bei Durchgang durch die Probe aufgelöst und prinzipiell als Falschfarbenbild über den gesamten Bildausschnitt dargestellt werden. Problematisch war zum Zeitpunkt der Messungen eine Probendrift in der Apparatur, die es unmöglich machte, lokale Aussagen z. B. über den Sauerstoffgehalt in den Teilchen zu machen. Aussagen über die globalen Eigenschaften der Probe (inklusive dem TEM-Gitterchen) sind aber natürlich möglich. Verwendet wurden SiO-beschichtet Cu-TEM-Gitter der Firma Plano W. Plannet GmbH. Dementsprechend wurde zusätzlich zu den erwarteten Zusammensetzungen der Proben aus Kobalt-Nano-Teilchen auch Sauerstoff, Silizium und Kupfer gefunden. Alle TEM-Proben wurden hergestellt durch Aufbringen eines stark verdünnten Tropfens Ferrofluid und anschließendes Eindampfen des Lösungsmittels.

Die Konzentration sollte 10^{-4} g Feststoff pro Liter betragen. Besteht nicht die Möglichkeit der exakten Einstellung der Konzentration, so kann als Kriterium gelten, dass die Flüssigkeit beim „Durchgucken“ klar sein muss. Das Gitter wird eine Stunde bei 50 Grad Celsius getrocknet, damit das Lösungsmittel besser haftet. Es werden 3-5 Mikro-Liter auf das Gitter gegeben. Danach wird einige Zeit gewartet und der Rest wird abgetupft beziehungsweise aufgesaugt.

Desweiteren wurden Messungen an einem JEOL JEM 120 CX mit 120 kV Beschleunigungsspannung in Thessaloniki (Griechenland) im Labor von Prof. Polychroniadis gemacht. Die Ferrofluid-Proben von der AG Prof. Hütten wurden in Bielefeld im TEM untersucht. Dort steht für diesen Zweck ein Philips CM200 Super Twin zur Verfügung.

In den folgenden Abschnitten werden Ergebnisse der Teilchengrößenanalyse an den Ferrofluidproben dargestellt.

7.1 Analyse der Teilchengröße für verschiedene Ferrofluidproben

Die Teilchengrößenanalyse wurde bei der Probe B3 in Griechenland mit einem dort selbstgeschriebenen Algorithmus durchgeführt. Die Analyse der Bilder von den Bielefelder Proben wurden mit der Software analySIS der Soft Imaging System GmbH vorgenommen. Es ist jeweils stellvertretend nur ein Bild von den Nano-Partikeln dargestellt. Zur Analyse wurden weit mehr Bilder verwendet, um eine gute Statistik der Teilchengrößenverteilung mit kleiner Streuung zu erhalten.

7.1.1 Ferrofluid B3

Abb. 7.1 zeigt eine TEM-Aufnahme am Ferrofluid B3. In allen Bildern konnte kein Hinweis auf ein

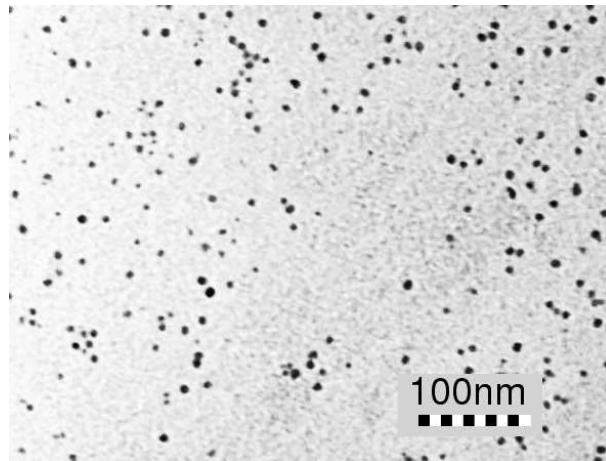


Abbildung 7.1: TEM-Aufnahme der Ferrofluid-Probe B3 mit einer Mikroskopvergrößerung von 46.100.

Zusammenklumpen der Partikel gefunden werden. Durch die organische Tensidhülle der Teilchen wird ein Mindestabstand zwischen den Teilchen aufrecht erhalten, der im Elektronenmikroskopiebild als minimaler Abstand der Teilchen gesehen werden kann. Aus vielen solchen Bildern wurde die Teilchengrößenverteilung ermittelt. Abb. 7.2 zeigt das Ergebnis. Die Teilchengrößenverteilung lässt sich durch eine Log-Normal-Verteilung beschreiben, wobei der Erwartungswert der Verteilung der Radien 3,6 nm beträgt und die Standardabweichung 0,6 nm ist.

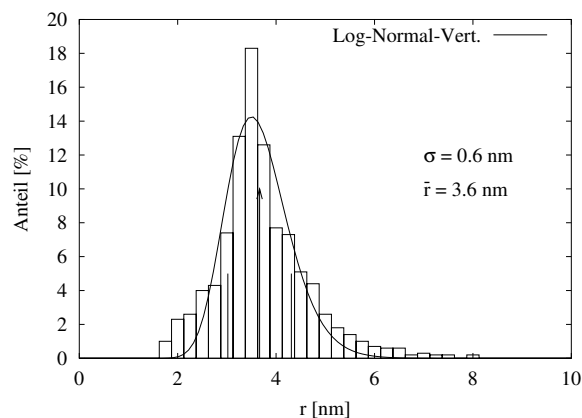


Abbildung 7.2: Teilchengrößenverteilung von B3.

7.1.2 Ferrofluid NC75-ODCB (Bielefeld)

Analog zum Ferrofluid B3 wird für das Ferrofluid NC75-ODCB ebenfalls eine Elektronenmikroskopie-Aufnahme (Abb. 7.3) und die daraus ermittelte Teilchengrößenverteilung (Abb. 7.4) dargestellt. Wegen des geringen Kontrastes lassen sich Partikel, die kleiner als $r = 1,5 \text{ nm}$ sind, nicht mehr identifizieren. Deshalb kann die Teilchengrößenverteilung in diesem Fall auch nicht mit einer Log-Normal-Verteilung beschrieben werden. Die Teilchengrößenverteilung scheint ihr Maximum jedoch bei Partikeln mit $r = 1,5 \text{ nm}$ zu haben.

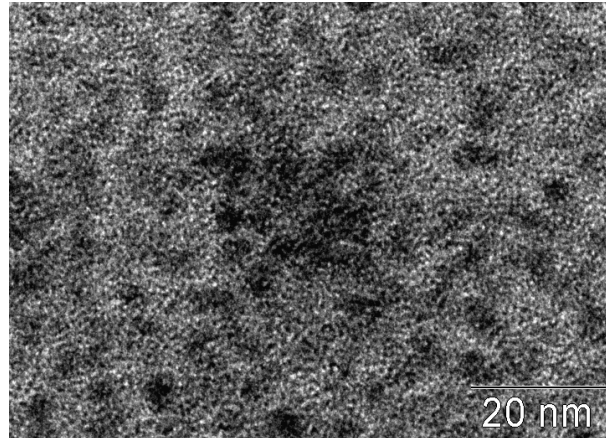


Abbildung 7.3: TEM-Aufnahme von NC75-ODCB. Die Teilchengröße liegt bei Durchmessern zwischen 3 und 7 nm, wobei der Großteil der Teilchen 3 nm im Durchmesser misst.

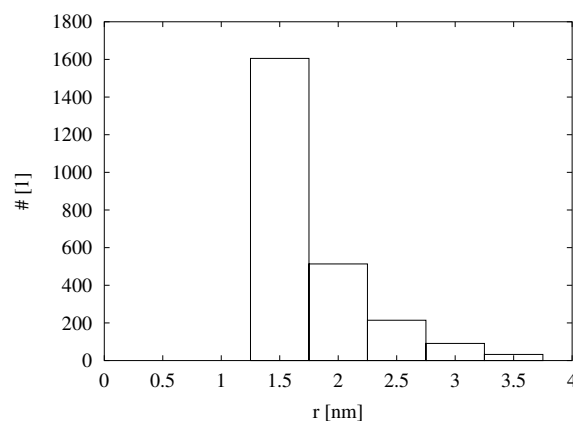


Abbildung 7.4: Teilchengrößenverteilung von Ferrofluid NC75-ODCB.

7.2 Fe-cluster#1 bis Fe-cluster#4

Da die zur Messung im Magnetometer verwendeten Proben nicht zur Durchstrahlung im Transmissionselektronenmikroskop geeignet sind, kann die Teilchengröße der Proben nicht überprüft werden. Die Teilchen können aber mit den gleichen Herstellungsbedingungen in geringerer Konzentration auf ein TEM-Grid aufgebracht werden, um sie im TEM zu vermessen. Dies ist von der AG Prof. Sumiyama gemacht worden und Abb. 7.5 zeigt die Variation der Partikelgrößen bei Variieren der Prozessbedingungen.

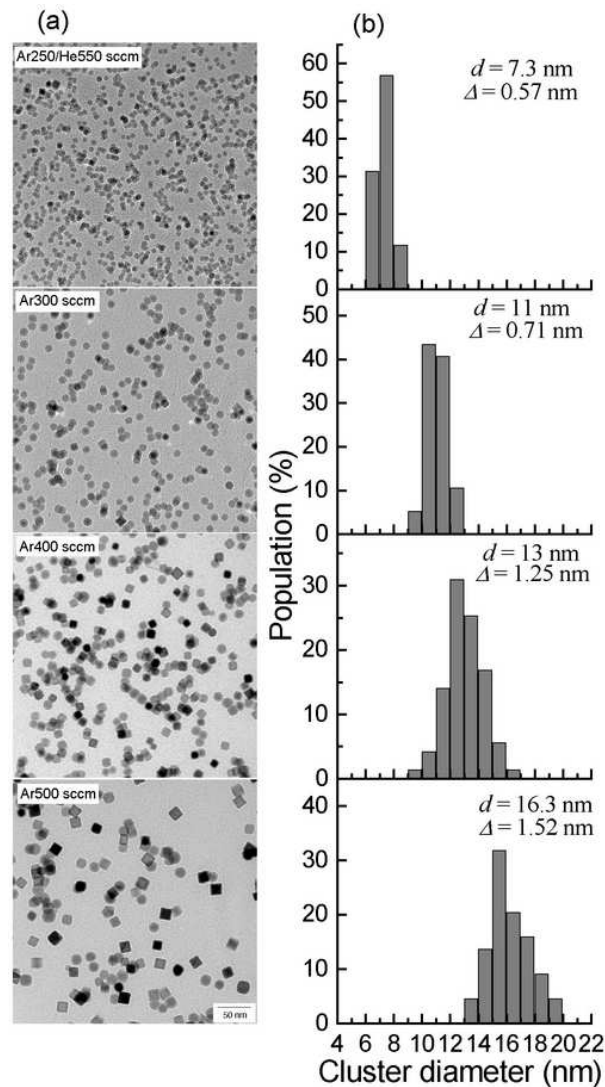


Abbildung 7.5: Die Teilchengrößenverteilungen bei Variation der Prozessparameter wird gezeigt. Insbesondere durch Zugabe von Argon bzw. Helium kann die Teilchengrößenverteilung beeinflusst werden. Die Durchmesser der Teilchen variieren von 7 nm bis 16 nm und haben Abweichungen von 0,5 nm bis 1,5 nm. Hierbei handelt es sich *nicht* um Bilder, die an den in dieser Arbeit untersuchten Proben gemacht wurden. Vielmehr wurden die Proben unter bekannten Bedingungen hergestellt, so dass die Teilchen gleichbleibende Eigenschaften haben müssten.

8 Auswertung der Experimente

In diesem Kapitel werden experimentelle Ergebnisse von Messungen an den verschiedenen Proben vorgestellt und ausgewertet. Das Kapitel wird nach Proben gegliedert. Als erstes werden Messungen an Ferrofluiden vorgestellt und hinsichtlich ihrer Eigenschaften kategorisiert. Daran schließt sich die Monte-Carlo-Simulation von Kobalt-Nano-Teilchen-Systemen an.

In einem weiteren Abschnitt werden Messungen an den gasphasenkondensierten Teilchen gezeigt und die bereits im Vorfeld erläuterten Modelle mit den Fitparametern diskutiert.

8.1 Auswertung: Ferrofluide

Da eine Vielzahl von verschiedenen Messführungen auf die Ferrofluide angewandt wurde, wird der Übersichtlichkeit halber die folgende Struktur eingehalten:

Als erstes wird die Verteilung der magnetischen Momente (Teilchengrößenverteilung) bestimmt. Dies geschieht mit der im Anhang D beschriebenen Methode. Dabei wird die Raumtemperatur-Magnetisierungsneukurve durch eine gewichtete Summe von Langevin-Funktionen mit verschiedenen magnetischen Momenten beschrieben. Dies Ergebnis wird verglichen mit den Ergebnissen aus der Elektronenmikroskopie.

Bei einigen Proben wird das Vorhandensein einer antiferromagnetischen Oberfläche auf den Teilchen überprüft. Dazu wird das Ferrofluid einer ZFC/PHFC- bzw. ZFC/NHFC-Prozedur unterzogen und anschließend eine vollständige Hysterese bei $T = 5$ K gemessen. Aus der Verschiebung der Hysteresekurve auf der B -Achse kann über den exchange-bias-Effekt auf das Vorhandensein (und eventuell die Dicke) einer solchen Oberfläche geschlossen werden.

Anschließend werden beispielhaft $M(T)$ -Messungen ausgehend von verschiedenen Tieftemperaturmagnetisierungszuständen (LTMS) gezeigt, um die Blocking-Temperatur der Partikel bzw. des Teilchensystems einzugrenzen. Außerdem kann aus diesen vergleichenden Messungen leicht der Schmelzpunkt des Lösungsmittels bestimmt werden.

Die letzte „Standardmethode“, die grundsätzlich angewandt wird, ist die Auswertung der Maxima der Laborsuszeptibilität aus $\mu(T)$ -Messungen nach PHFC bzw. ZFC/PHFC. Die Erweiterung eines von Hesse et al. vorgeschlagenen Modells [33] wird für die Auswertung hinzugezogen und ergibt die Feldstärke eines Störfeldes, das sich aus Anisotropie- und Wechselwirkungseinflüssen zusammensetzt sowie eine mittlere Teilchengröße [49].

Die übrigen Auswertungen variieren auf Grund der unterschiedlichen Fragestellungen, die bei den einzelnen Proben und Messungen untersucht wurden.

8.1.1 Ferrofluid NC75-ODCB (AG Prof. A. Hütten, Bielefeld)

Die Ferrofluid-Probe NC75-ODCB wurde sehr vielen (magnetischen) Messprozeduren unterzogen und wird deshalb als erstes dargestellt.

Untersuchung der Neukurve

Die erste Messung wird bei 300 K durchgeführt und liefert eine Neukurve, die auch bei 5 T noch nicht vollständig in der Sättigung ist. Dies läßt darauf schließen, dass es sich hier um sehr kleine Teilchen handelt (im Vergleich dazu: Teilchen mit Radius 5 nm würden schon bei 1 T Sättigung zeigen, entscheidend ist das Produkt $\mu_P \cdot B$). Der Fit in Abb. 8.1 zeigt eine gewichtete Verteilung von Langevin-Funktionen, zu der die in Abb. 8.2 gezeigte Teilchengrößenverteilung gehört. Um

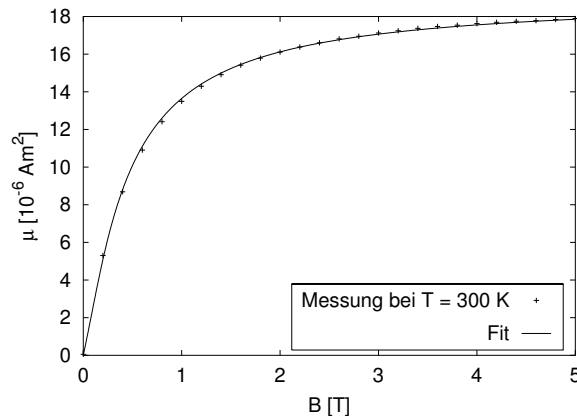


Abbildung 8.1: Gezeigt wird die $\mu(B)$ -Messung an NC75-ODCB bei $T = 300$ K und ein Langevin-Fit mit zusätzlicher Regularisierung nach Gl. D.10. Die zugehörige Teilchengrößenverteilung findet sich in Abb. 8.2.

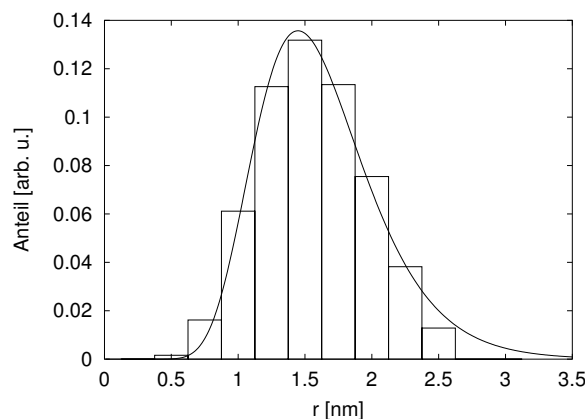


Abbildung 8.2: Diese diskrete Teilchengrößenverteilung gehört zu dem Fit aus Abb. 8.1. Die durchgezogene Linie beschreibt eine an die Histogrammdaten gefittete Log-Normal-Verteilung.

die Teilchengrößenverteilung einfacher beschreiben und vergleichen zu können, wird nachträglich eine Log-Normal-Verteilung gefittet. Die in Abb. 8.2 gefundenen Histogrammdaten werden von der Log-Normal-Verteilung sehr gut beschrieben. Hier ist der Erwartungswert des Radius 1,63 nm und die zugehörige Standardabweichung 0,46 nm. Elektronenmikroskopieaufnahmen wurden von der Bielefelder AG von Prof. Dr. Hütten durchgeführt und sind in Übereinstimmung mit den angegebenen Teilchengrößen. Die Teilchengrößen können auch als magnetische Momente angegeben werden, der Erwartungswert liegt bei $2630 \mu_B$ und die Standardabweichung ist $1000 \mu_B$. Diese und

alle weiteren Umrechnungen zwischen magnetischem Moment der Teilchen und ihrem Radius erfolgt unter der Annahme der Kugelförmigkeit der Partikel und Verwendung der von bulk-Material bekannten (Struktur-)Parameter (s. S. 144)

Exchange-bias-Effekt

Messungen zum exchange-bias-Effekt wurden an dieser Probe durchgeführt. Sie zeigen eine große Abhängigkeit der Verschiebung der Hysteresekurve auf der B -Achse von der Abkühlprozedur. Im Fall des ZFC ist die Hysteresekurve so gut wie nicht verschoben (Mittelpunkt $-0,0061$ T), es gibt eine ausgeprägte Neukurve. Im Fall des ZFC/PHFC ist ein größeres negatives Feld nötig, um die Probe nach der positiven Sättigung wieder auf Magnetisierung null zu bringen. Die Hysteresekurve ist also nach links verschoben (Mittelpunkt $-0,2454$ T). Für ZFC/NHFC ist die Kurve analog nach rechts verschoben, der Mittelpunkt liegt bei $0,2053$ T. Die aus ZFC/PHFC und ZFC/NHFC gemittelte Verschiebung liegt also bei $0,2254$ T. Dies scheint auf den ersten Blick ein recht hoher

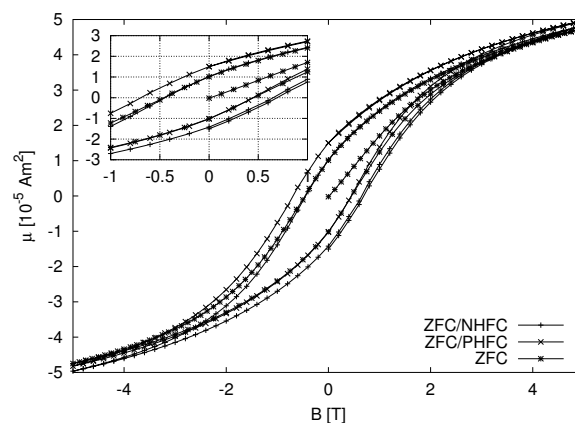


Abbildung 8.3: Vollständige Hysteresekurven bei $T = 5$ K an NC75-ODCB. Gezeigt sind diese Kurven nach ZFC, ZFC/PHFC und ZFC/NHFC.

Wert zu sein. Verglichen mit den im Anhang C.1 beschriebenen Simulationen, wo nach PHFC von parallel geordneten Teilchen-Spins in der Hülle ausgegangen wird, ist der Wert aber klein¹. Daraus folgt, dass die Spins des auf der Oberfläche des Teilchens vorhandenen antiferromagnetischen Materials nicht vollständig in Richtung des externen Feldes ausgerichtet eingefroren werden konnten, sondern dass diese eine starke Tendenz haben, sich wieder antiparallel zu stellen. Es bleibt festzuhalten, dass offensichtlich eine oxidierte Oberfläche auf den Teilchen existiert. Oxidation an der Oberfläche geschieht bereits beim Herstellungsprozess durch das Anlagern der Liganden, die als organische Hülle bereits Sauerstoff „mitbringen“, sodass der Prozess des oberflächlichen Oxidierens auch durch die besten Inertbedingungen nicht verhindert werden kann.

Blocking-Temperatur

Um eine Abschätzung für die Blocking-Temperatur zu bekommen werden FW-Messungen nach verschiedenen Kühlprozessen verglichen. Dies ist für verschiedene externe Felder in Abb. 8.4 dargestellt worden. Die Bilderserie zeigt, dass die Magnetisierungsverläufe nahezu unabhängig vom externen Feld bei $T = 80$ K zusammenlaufen, die Probe ihren Tieftemperaturzustand „vergessen“

¹M. Farle berichtete auf dem 191. PTB-Seminar (11.02.2004) über Co-CoO-Nano-Teilchen ($r = 6$ nm), bei denen exchange-bias Effekte bis $0,4$ T gemessen wurden.

hat. Bei Temperaturen oberhalb $T = 80$ K verhält sich also die gesamte Probe einschließlich der größten vorkommenden Teilchen superparamagnetisch. Auf Zhang et al. [83] geht die Berechnung des folgenden Zusammenhangs zwischen der Höhe der Energiebarriere und der vom Zeitfenster der Messung abhängigen Blocking-Temperatur T_B zurück. Für Magnetisierungsmessungen, deren Zeitfenster mit 100 s angenommen wird, ist $\alpha \approx 25 \dots 32$ (zur Fehlerabschätzung wird mit beiden Werten gerechnet), aus den Messungen wird T_B zu 80 K bestimmt²:

$$k_B \cdot T_B = \frac{1}{\alpha} \Delta E \quad (8.1)$$

$$\Delta E = k_B \cdot T_B \begin{pmatrix} 25 \\ 32 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2,76 \cdot 10^{-20} \\ 3,52 \cdot 10^{-20} \end{pmatrix} \text{ J} \quad (8.2)$$

Unter der Annahme, dass die Energiebarriere ΔE einzig und allein durch die Volumen-Kristallanisotropie gegeben ist und diese in den kleinen Teilchen gleich dem Wert für große Kristalle (bulk) ist, lässt sich die Teilchengröße (Annahme der Kugelförmigkeit der Partikel) berechnen:

$$KV = \Delta E \quad (8.3)$$

$$K = 400.000 \frac{\text{J}}{\text{m}^3} \quad (8.4)$$

$$V = \frac{\Delta E}{K} = \begin{pmatrix} 6,90 \cdot 10^{-26} \\ 8,84 \cdot 10^{-26} \end{pmatrix} \text{ m}^3 = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (8.5)$$

$$\Leftrightarrow r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V}{4 \cdot \pi}} = \begin{pmatrix} 2,54 \cdot 10^{-9} \\ 2,76 \cdot 10^{-9} \end{pmatrix} \text{ m} \approx 2,65 \text{ nm} \quad (8.6)$$

Der Wert $r = 2,54$ nm der unteren berechneten Grenze entspricht in guter Übereinstimmung dem Wert, der als maximaler Radius in der Teilchengrößenverteilung in Abb. 8.2 auftritt. Mit der experimentell zugänglichen Blocking-Temperatur ist es also möglich, die maximale Teilchengröße zu bestimmen. Es können natürlich noch größere Teilchen vorhanden sein, deren magnetischer Einfluss (und damit Anteil) muss aber unterhalb von einem Prozent liegen. Anzumerken sind hier die Annahmen, die für die Berechnung gemacht werden müssen: Sowohl die verwendete bulk-Anisotropiekonstante als auch der α -Faktor sind ungewisse Größen, deren Werte in der Literatur diskutiert werden beziehungsweise deren Anwendung für kleine Teilchen in Frage gestellt werden muss: Das magnetische Moment pro Atom erfährt in sehr kleinen Teilchen einen Anstieg. Der bulk-Wert wird für Nickel bei 350, für Kobalt bei 500 und für Eisen bei 500 Atomen erreicht [12, 81]. Dieser Effekt spielt bei den in dieser Arbeit verwendeten Proben also keine Rolle.

Aus den Messreihen in Abb. 8.4 lässt sich zusätzlich der Schmelzpunkt bzw. der Schmelzbereich der Trägersubstanz (hier Orthodichlorbenzol) feststellen: Liegt eine Probe vor, deren Teilchen mit einer statistischen Orientierung der leichten Achsen eingefroren wurden, steigt das magnetische Moment bei Erreichen dieser Temperatur leicht an. Dies passiert nur für Felder über 50 mT. In diesem Fall drehen sich die Teilchen mit ihren leichten Achsen parallel zum Magnetfeld und das gemessene magnetische Moment steigt. Im Fall ausgerichteter leichter Achsen passiert beim Auftauen umgekehrt, dass die Teilchen ihre Orientierung im Mittel verlieren und deshalb das gemessene magnetische Moment abnimmt. Dieser Effekt ist bei den hier vorliegenden Teilchen sehr klein, da die effektive Anisotropie der Teilchen sehr klein ist. Dieser Effekt tritt bei allen gemachten $\mu(T)$ -Messungen auf und der Schmelzpunkt kann zu 260 K bestimmt werden, was in guter Übereinstimmung mit der Literatur ist [80].

²Bei Thamm [72] findet sich eine elegante Herleitung des Faktors α .

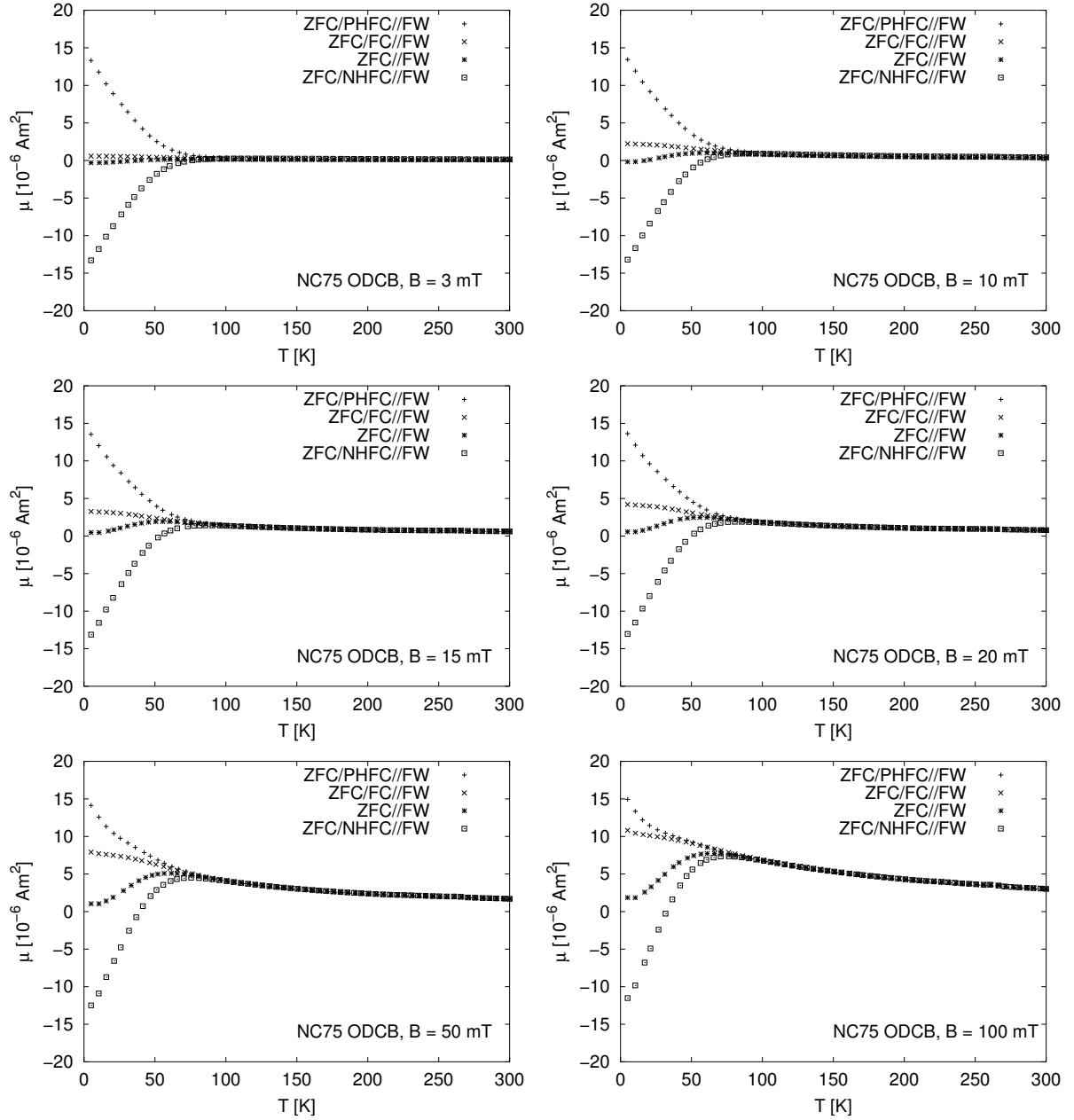


Abbildung 8.4: Zusammenstellung von Magnetisierungskurven gemessen an NC75-ODCB nach verschiedenen Kühlprozeduren. In jedem Einzelbild ist die Feldstärke für das FW angegeben. Das Zusammenlaufen der Kurven geschieht nahezu feldunabhängig bei $T = 80$ K.

Untersuchung von Wechselwirkungs- und Anisotropieeinflüssen

Im vorangegangenen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass sich die Teilchen in der Probe bei Temperaturen kleiner 80 K nicht ideal superparamagnetisch verhalten, sondern die Anisotropie eine große Rolle spielt und es zu Relaxationseffekten kommt. Die Magnetisierung hängt in diesem Temperaturbereich davon ab, welcher Tieftemperaturmagnetisierungszustand eingestellt wurde.

Die Auswertung zu dem Modell mit der erweiterten Langevin-Funktion zur Bestimmung eines effektiven Störfeldes wird in den folgenden Abbildungen 8.5 bis 8.7 vorgestellt.

Abb. 8.5 zeigt die Messungen nach ZFC/PHFC in externen Feldern von 3 mT bis 300 mT. Ausgehend von hohen magnetischen Momenten fällt es mit der Temperatur ab und zeigt für $T = 260$ K den bereits besprochenen kleinen Anstieg beim Schmelzen. Aus den Messungen werden die La-

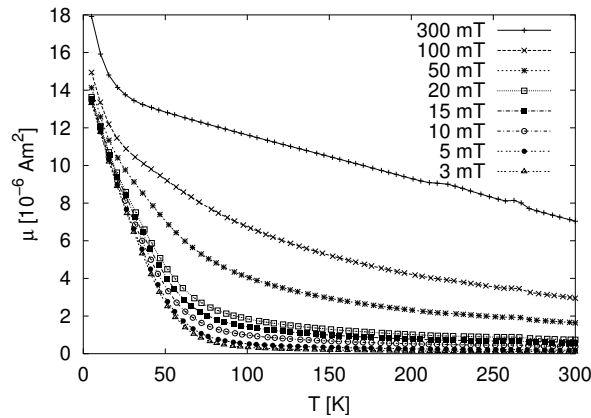


Abbildung 8.5: Magnetisierungsmessungen an NC75-ODCB nach ZFC/PHFC. Die Felder für das FW sind angedeutet. Deutlich zu erkennen ist das Ansteigen der Magnetisierung beim Schmelzpunkt (260 K).

borsuszeptibilitäten nach Gl. 3.13 berechnet und dargestellt. Die Differenzen der Felder geben an, welche Messungen voneinander subtrahiert wurden, um die Laborsuszeptibilität zu bilden. Erwartungsgemäß verschiebt sich das Maximum der Laborsuszeptibilität mit höheren Feldern zu höheren Temperaturen und die Amplitude nimmt ab. Um eine Fehlerabschätzung machen zu können,

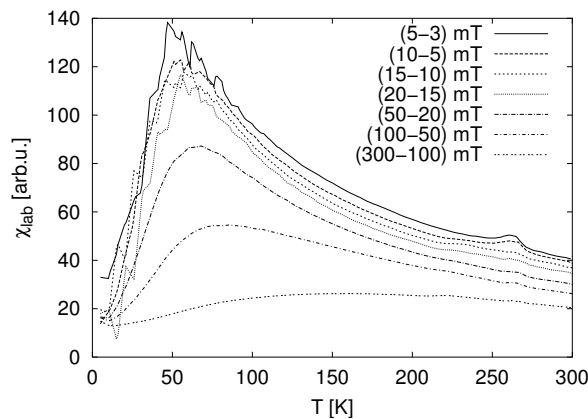


Abbildung 8.6: Die Laborsuszeptibilität, die gemäß Formel 3.13 aus den Magnetisierungsmessungen (Abb. 8.5) errechnet werden kann.

wird die Ungenauigkeit, mit der die Maxima bestimmt werden können zu ± 5 K angenommen. Die

folgenden Fehler im magnetischen Moment sind in der Abb. 8.7 zusammen mit einem Fit nach Gl. 3.23 geplottet. Die Ergebnisse des Fits liefern das mittlere magnetische Moment der Teilchen $\mu_P = (2544 \pm 550) \mu_B$ und ein Störfeld $B_{st} = (62 \pm 17) \text{ mT}$.

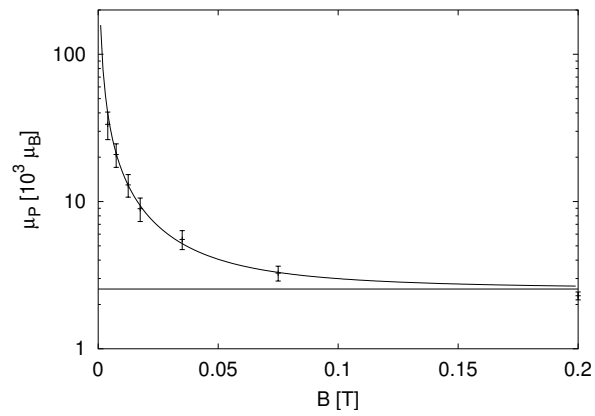


Abbildung 8.7: Die Maxima aus Abb. 8.6 wurden umgerechnet in das mittlere magnetische Moment der Teilchen. Die durchgezogene Linie ist ein Fit zur Bestimmung des Störfeldes nach Gleichung 3.23.

Vergleich gemessener und kalkulierter ZFC//FW-Magnetisierung

Für ein System aus wechselwirkungsfreien Stoner-Wohlfarth-Teilchen mit Anisotropie sollte für alle Temperaturen gelten (Gleichung 5.16, S. 51):

$$\Delta\mu(T) = \frac{\mu_{\text{PHFC//FW}}(T) + \mu_{\text{NHFC//FW}}(T)}{2} - \mu_{\text{ZFC//FW}}(T) = 0. \quad (8.7)$$

Experimentell werden jedoch $\Delta\mu(T)$ -Verläufe gefunden, die erst bei hohen Temperaturen oder hohen externen Magnetfeldern den Wert null zeigen.

Im Stoner-Wohlfarth-basierten Zwei-Niveau-Modell kann unter Berücksichtigung der Relaxationsprozesse und eines zusätzlichen mean-field-Terms die Abweichung $\Delta\mu(T)$ vorhergesagt werden. Bei den in Abb. 8.8 als durchgezogene Linien dargestellten Kurven handelt es sich um die halbe Summe der ZFC//PHFC//FW- und ZFC//NHFC//FW-Messung. Für kleine Felder ist eine große Differenz zwischen dieser Kurve und den ebenfalls eingezeichneten ZFC//FW-Messpunkten zu sehen³. Diese Differenz wird jedoch mit zunehmender Feldstärke kleiner und verschwindet bei $B = 100$ mT nahezu vollständig. Die hier auftretenden feldabhängigen Abweichungen können mit Zwei-Niveau-Relaxationsrechnungen verglichen werden:

Die integrale Abweichung ist in Abb. 8.9 dargestellt. Dabei sind die Werte für 3 und 10 mT weggelassen worden, weil bei diesen kleinen Feldern die Startwerte der gemessenen ZFC//FW-Magnetisierungen negativ sind, was bei der Auswertung zu falschen Ergebnissen führt. Das Abklingfeld (die Felddifferenz, bei der die Abweichung auf $1/e$ fällt) kann zu 30 mT bestimmt werden und für $B = 0$ ergibt sich eine integrale Abweichung von 31 K.

Der Wert für das Abklingfeld ist kleiner als alle Werte, die in den Simulationen auftreten (in der Extrapolation führt er auf $7,2 \cdot 10^{-4}$ J/m³). Die Abweichung für $B = 0$ kann jedoch eingeordnet werden und führt auf $\lambda = 0.061$. Das entspricht einem maximalen mean-field von 61 mT. Auf die gleiche Größenordnung von Störfeld (mean-field) führt die folgende Abschätzung: Die Abweichung wird verschwindend gering, wenn das Störfeld nur noch 10% Anteil am Gesamtfeld hat (der Hauptbeitrag wird vom externen Feld geleistet). Das Verschwinden der Abweichung geschieht bei circa 50 mT, sodass auf diese Weise das Störfeld auf 5 mT abgeschätzt werden kann.

³Der große Anteil negativer magnetischer Momente bei 3 mT ist auf negative Restfelder beim ZFC zurückzuführen.

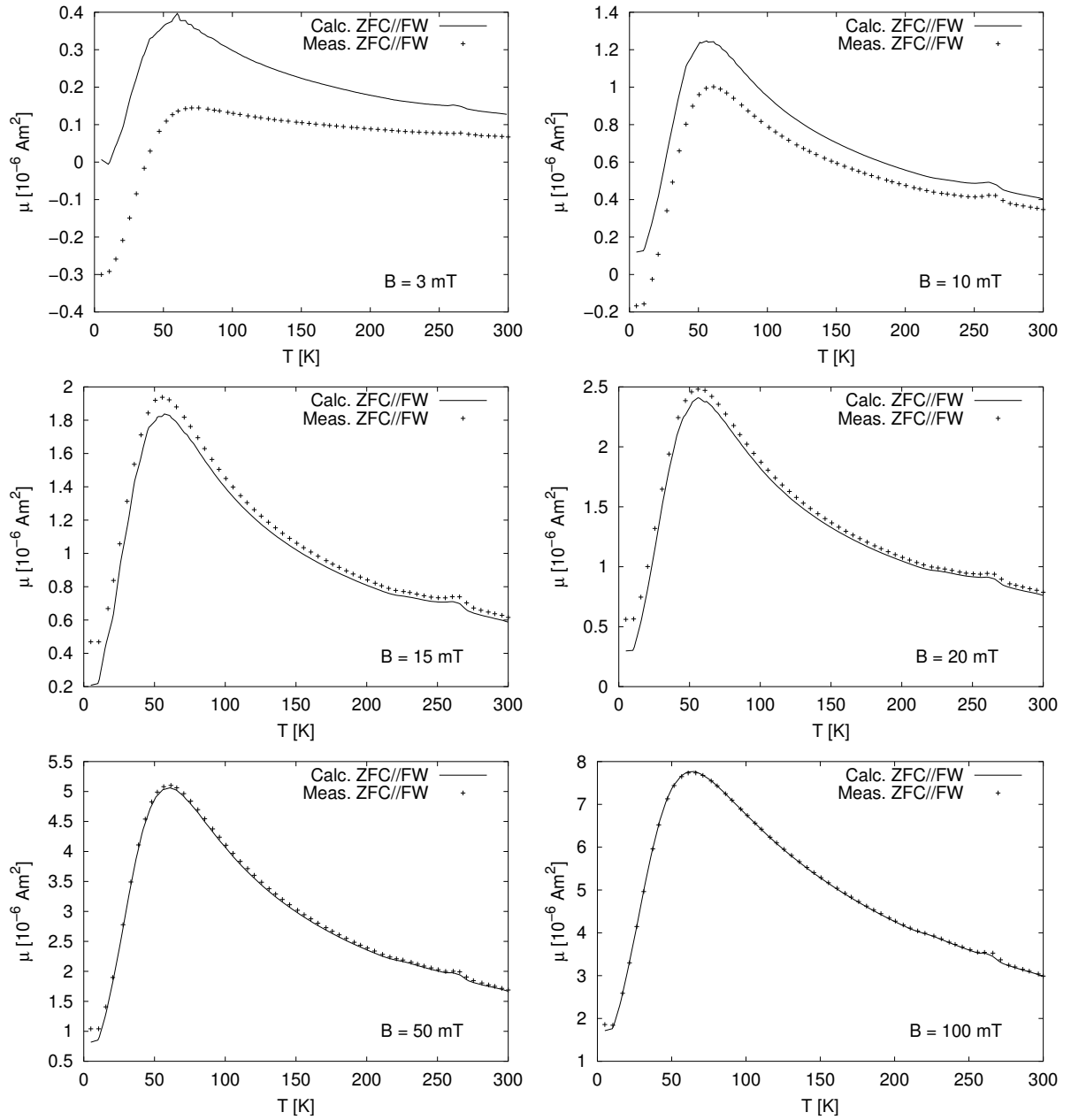


Abbildung 8.8: Vergleich von gemessenen ZFC//FW-Messungen (NC75-ODCB) und aus ZFC/PHFC//FW und ZFC/NHFC//FW gemittelten Kurven.

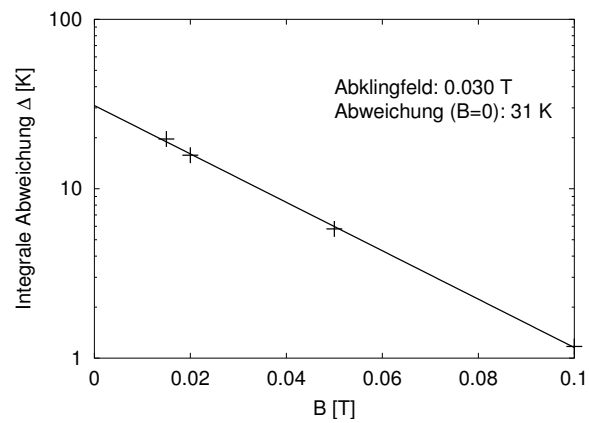


Abbildung 8.9: NC75-ODCB: Integrale Abweichung vom idealen Zwei-Niveau-Relaxations-Modell gemäß Gl. 5.37.

Switching-field-distribution (SFD) und Thamm-Hesse-Plot

Mit dem im Kapitel 4.2 beschriebenen Algorithmus wurde bei $T = 5$ K die SFD bestimmt. Die Temperatur von 5 K wurde durch ZFC erreicht. Der Probenzustand ist untexturiert und thermisch entmagnetisiert. Um alle Schaltfelder bis zur Sättigungsmagnetisierung zu erhalten, war es notwendig, bis 5 T zu messen. Dies ist ein unerwartet hoher Wert, er ist aber in Übereinstimmung mit den übrigen Ergebnissen zu bringen. Abb. 8.10 zeigt die Ableitung des remanenten magnetischen

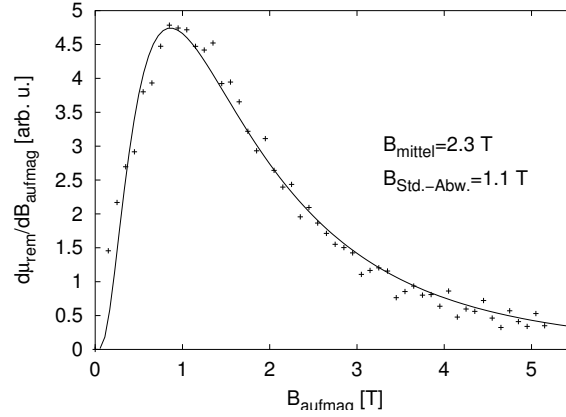


Abbildung 8.10: Die SFD als Ableitung des remanenten magnetischen Momentes bei $T = 5$ K mit angefitzter Log-Normal-Verteilung ist dargestellt. Die Parameter der Verteilung sind angegeben.

Momentes nach dem zur Aufmagnetisierung verwendeten Feld (Gleichung 4.4). Die Werte lassen sich sehr gut durch eine Log-Normal-Verteilung mit Erwartungswert 2,3 T und Standardabweichung 1,1 T beschreiben. Der Vergleich mit der Teilchengrößenverteilung (gemessen als Anzahlen von Partikeln in gewissen Radienklassen) ergibt keine Übereinstimmung (s. Abb. 8.11). Wird jedoch die Teilchenanzahl jeder Radienklasse mit dem zugehörigen Kugelvolumen gewichtet (was der Volumenverteilung entspricht), wird die Form der Verteilung breiter und der SFD sehr ähnlich. Eine zusätzliche Verschiebung der Teilchengrößenverteilung um 1,2 nm (oder der SFD um 2,7 T) bewirkt eine nahezu vollständige Deckung der beiden Größen. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 8.12 dargestellt.

$$\frac{d\mu_{\text{rem}}}{dB_{\text{aufmag}}}(r) \propto r - 1,2 \text{ nm} \quad (8.8)$$

Daraus folgt, dass sich Teilchen mit $r < 1,2$ nm bei $T = 5$ K superparamagnetisch verhalten und nicht zur SFD beitragen. Für die anderen Teilchengrößen kann aus der Abbildung direkt der Zusammenhang zwischen dem Umklappfeld und der Teilchengröße bestimmt werden durch Vergleich der oberen beziehungsweise unteren Skala in Abbildung 8.12.

Wie kann nun diese Verschiebung begründet werden? Die Temperatur von $T = 5$ K erscheint zu klein, als dass sie einen merklichen Einfluss haben könnte, dies ist jedoch nicht so. Mit einer Abschätzung nach Gleichung 3.37 und den bulk-Werten von Kobalt und einer Blocking-Temperatur $T_B = 5$ K folgt:

$$\Delta E \cdot \frac{1}{\alpha} = K \cdot V \cdot \frac{1}{\alpha} = k_B \cdot T_B \quad (8.9)$$

$$\Leftrightarrow r = \sqrt[3]{\frac{3k_B T_B \alpha}{4\pi K}} \quad (8.10)$$

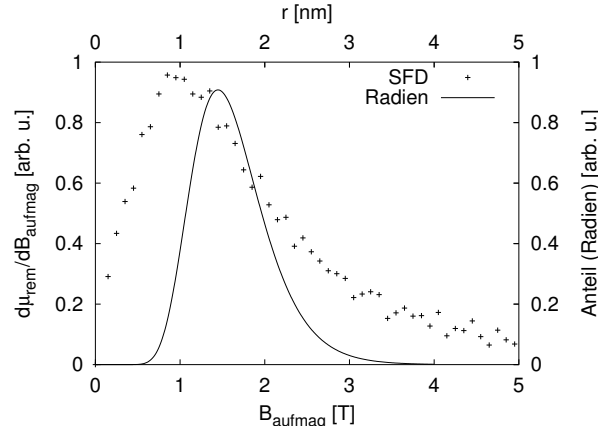


Abbildung 8.11: Vergleich des zahlenmäßigen Anteils der Partikelgrößen mit der SFD. Es ist keine Übereinstimmung zu erkennen.

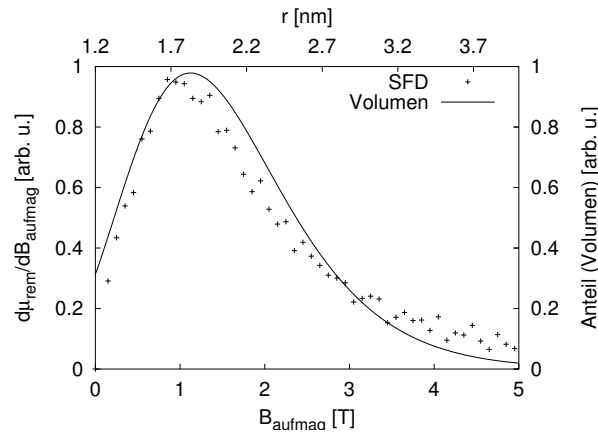


Abbildung 8.12: Im Unterschied zu Abb. 8.11 sind die zahlenmäßigen Anteile hier zusätzlich mit Ihrem zugehörigen Volumen gewichtet worden. Dadurch wird das „magnetische Gewicht“ jeder Teilchengröße angegeben. Außerdem ist die Skala der Teilchengrößenverteilung um 1,2 nm zu kleineren Werten verschoben worden, um Deckung zu erreichen (alternativ kann auch die SFD um 2,7 T verschoben werden).

Zur Berechnung des Radius wurde angenommen, dass die Partikel sphärisch sind. Für $25 \leq \alpha \leq 32$ folgt der Teilchenradius zu Werten zwischen 1,0 nm und 1,1 nm. Dies passt gut zu der Verschiebung um 1,2 nm, die aus dem Experiment folgte. Die Teilchen mit $r < 1.2$ nm sind tatsächlich superparamagnetisch. Die Verschiebung kann auch folgendermaßen begründet werden: Die SFD ist zu kleineren Feldern verschoben, es scheint also ein zusätzliches Feld zu geben, das das Umschalten der Magnetisierung erleichtert bzw. ermöglicht. Dieses „Feld“ ist die Temperatur, die als zusätzliches stochastisches Feld angesehen werden kann und selbst bei 5 K noch einen merklichen Einfluss besitzt.

Es scheint also bei diesem System der Fall zu sein, dass die Umklappfelder in erster Näherung nur vom Volumen der Teilchen und der Kristallanisotropie abhängen.

Der Thamm-Hesse-Plot kann ebenfalls mit der SFD verglichen werden (Abb. 8.13). Die Skala auf der horizontalen Achse gibt das äußere Magnetfeld an und ohne jede weitere Skalierung kann die Übereinstimmung gesehen werden. Der Thamm-Hesse-Plot zeigt Abweichungen vom idealen Stoner-Wohlfarth- $(T = 0)$ -Verhalten an. Für ein durch uniaxiale Anisotropie bestimmtes, wechsel-

wirkungsfreies System wäre eine Nulllinie zu erwarten. Dies ist jedoch nicht der Fall, sondern es folgt eine „verblüffende“ Ähnlichkeit zur SFD. Beim Thamm-Hesse-Plot wird der Wert für $B = 0$

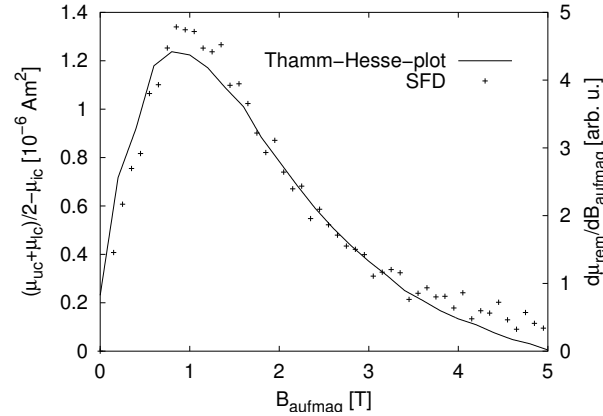


Abbildung 8.13: Verglichen wird der Thamm-Hesse-Plot mit der SFD bei $T = 5$ K an der Probe NC75-ODCB.

und $B = B_{\max}$ durch die Messführung zu null erzwungen⁴. Es konnten jedoch apparaturbedingt keine höheren Felder gemessen werden. Dieser äußere Zwang ist für die SFD-Messung nicht gegeben. Daher resultieren auch kleine Abweichungen der beiden Größen.

Die SFD kann unter gewissen Annahmen auch durch Bildung der zweiten Ableitung der Neukurve gewonnen werden (s. S. 38). Das Ergebnis dieser Auswertung ist mit der SFD der vorherigen Bestimmung mittels der speziellen Messprozedur in Abb. 8.14 dargestellt. Zur Darstellung wurden nachträglich immer zwei nebeneinander liegende Werte gemittelt, damit das Rauschen vermindert wird. Die Kurvenverläufe sehen ähnlich aus. Prinzipiell ist die SFD, die aus der Neukurve

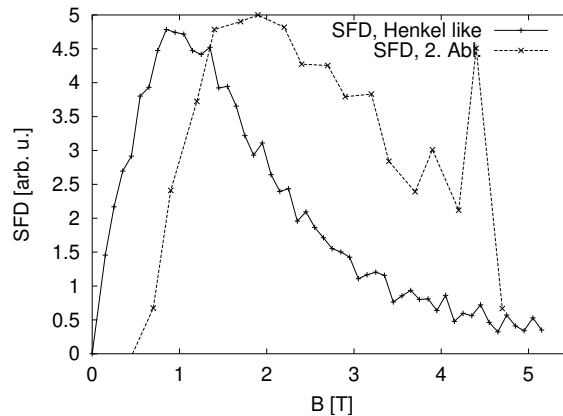


Abbildung 8.14: Bestimmung der switching-field-distribution mit zwei verschiedenen Methoden.

berechnet wurde, zu höheren Feldern verschoben. Auf weitere Auswertungen mittels dieser Methode wird wegen der zu erwartenden Ungenauigkeiten auf Grund der schwierigen numerischen Verhältnisse verzichtet.

⁴Der Wert für $B = 0$ ist für die Neukurve durch vorheriges ZFC erzwungen. Die Werte für $B = 0$ nach der positiven beziehungsweise negativen Sättigung müssen vom Betrage her gleich sein. Damit ist die Abweichung $\Delta\mu$ genau null für $B = 0$. Für das maximal gemessene Feld gibt es nur einen Messpunkt für alle drei Kurven, sodass hier $\Delta\mu$ ebenfalls zu null wird.

8.1.2 Ferrofluid B3 (Berlin Heart AG)

Von dieser Probe wurden verschiedene Verdünnungen angefertigt und untersucht (Co100, Co103, Co104, s. S. 9). Durch das Verdünnen kann an dieser Probe der Einfluss der Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung experimentell untersucht werden. Zusätzlich kann die Struktur der Teilchenanordnung durch Einfrieren der Teilchen in einem äußeren Feld (Texturierung leichter Achsen) beeinflusst werden, sodass viele verschiedene Tieftemperaturmagnetisierungszustände untersucht werden können.

Mittlere Teilchenabstände

Aus dem maximalen magnetischen Moment μ_S , der mittleren Teilchengröße und dem Probenvolumen (s. Abb. F.1) kann wie folgt auf den mittleren Abstand der Teilchen geschlossen werden. Das Probenvolumen beträgt

$$V_{\text{Probe}} = A_{\text{Probe}} \cdot h_{\text{Probe}} = \pi \cdot r_{\text{Probe}}^2 \cdot h_{\text{Probe}} = 2,04 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3. \quad (8.11)$$

Der mittlere Radius der Teilchen beträgt 3,7 nm ($V_{\text{Teilchen}} = 2,12 \cdot 10^{-25} \text{ m}^3$). Im Kern dieser Teilchen ($r_{\text{Kern}} = 2,7 \text{ nm}$) befindet sich hexagonales Kobalt mit $\mu_P = 1,24 \cdot 10^4 \mu_B$.

Für die Berechnung der Teilchenabstände wird nicht die maximal mögliche (hexagonale) Packungsdichte sondern gemäß Abb. 8.15 eine einfache kubische Struktur verwendet.

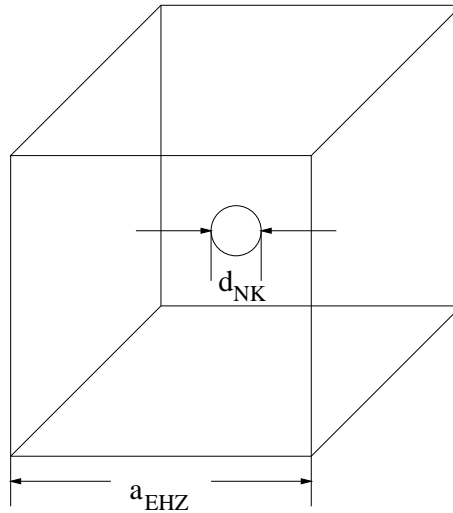


Abbildung 8.15: Modell zur Berechnung des durchschnittlichen Nanokornabstandes. Mit d_{NK} ist der Durchmesser der Partikel bezeichnet und a_{EHZ} ist die Kantenlänge des zugehörigen Würfels.

Für Teilchen mit Radius 3,7 nm und einem gegebenen Probenvolumen (s. o.) ergibt sich ein mittlerer Teilchenabstand gemäß

$$a_{\text{EHZ}} = \sqrt[3]{\frac{V_{\text{Probe}} \cdot \mu_P}{\mu_S}}. \quad (8.12)$$

μ_S ist das maximale magnetische Moment der Probe. Für die Teilchen in Ferrofluid B3 ergibt sich Tab. 8.1 für die mittleren Abstände in Abhängigkeit von der Verdünnung. Diese stellt wegen der

gemachten Annahmen nur einen groben Schätzwert dar. Der Abstand Hülle-Hülle kann aus diesem Wert durch Subtrahieren des Teilchendurchmessers berechnet werden.

Tabelle 8.1: Mittlere berechnete Teilchenabstände unter Annahme der Teilchengröße von $1,24 \cdot 10^4 \mu_B$. Angegeben ist zusätzlich das Dipolfeld eines Teilchens bei dem durchschnittlichen Abstand.

Probe	$\mu_S [10^{-3} \text{ Am}^2]$	$a_{\text{EHZ}} [\text{nm}]$	$B_{\text{dip}} [\text{mT}]$
Co100	1,0	29	0,49
Co103	0,078	67	0,038
Co104	0,013	122	0,006

Berechnung des maximalen magnetischen Momentes μ_S aus den bekannten Verdünnungsfaktoren

Beim Verdünnen der Proben werden die zusammengeschütteten Mengen Petroleum und Originalferrofluid gewogen. Außerdem wird die eingefüllte Menge (verdünntes) Ferrofluid in den neuen Proben gemessen. Dadurch ist es möglich, einen Erwartungswert für das maximale magnetische Moment μ_S zu berechnen und einen Vergleich mit den Messungen vorzunehmen. Das vorherge-

Tabelle 8.2: Vorhersage des maximalen magnetischen Momentes μ_S aus den Verdünnungsfaktoren.

Probe	Verdünnung	Probenmasse $m [\text{mg}]$	$\mu(5\text{K}, 2\text{T})$ $[10^{-6} \text{ Am}^2]$	μ/m $[\text{Am}^2/\text{kg}]$	Vorhersage μ/m $[\text{Am}^2/\text{kg}]$	Fehlender Anteil [%]
Co100	1:0	28,03	1074,0	38,3	38,3	0
Co103	1:5,77	23,93	78,98	3,30	5,57	41
Co104	1:49,9	23,91	13,119	0,55	0,75	27

sagte magnetische Moment ist grundsätzlich höher als das gemessene (Tab. 8.2). Diamagnetismus des Bechers als Ursache scheidet wegen der Größenordnung des Effektes aus. Bleibt z. B. das „magnetische Verschwinden“ durch die Zusammenlagerung von zwei oder mehr Teilchen zu Dimeren oder Clustern, die zusammen kaum ein Streufeld nach außen besitzen, so lange das von außen angelegte Feld nur klein genug ist.

Beim Verdünnen wird die Masse der einzelnen Anteile bestimmt, in die Rechnung geht aber nicht ein, dass das Lösungsmittel Petroleum und die Partikel verschiedene Dichten haben.

Eine genaue Untersuchung müsste neben der Teilchengrößenverteilung auch das Volumen der organischen Hülle (mit ihrer Dicke und Dichte) berücksichtigen: Wegen der vielen unbekannten Parameter wird hier darauf verzichtet.

Untersuchung der Neukurve

Die Neukurve wurde bei Raumtemperatur gemessen, um die Teilchengrößenverteilung zu bestimmen. Abb. 8.16 zeigt sowohl den Fit aus Langevin-Funktionen als auch die resultierende Teilchengrößenverteilung. Die Parameter der an die Teilchengrößenverteilung angefitzten Log-Normal-Verteilung sind: Erwartungswert für den Radius ist 3,2 nm und die Standardabweichung ist 0,9 nm. Ein Vergleich mit den im TEM gemessenen Teilchengrößen bringt eine kleine Differenz von 0,4 nm für die Radien mit sich. Die Teilchengröße im Elektronenmikroskop erscheint zu groß

für das magnetische Moment, das im Magnetometer bestimmt wurde. Durch eine Oxidhülle kann ein kleineres magnetisches Moment verursacht werden als für den Radius zu erwarten gewesen wäre. Das Elektronenmikroskop kann in der einfachen Hellfeldbeleuchtung nicht zwischen Kobalt und seinen Oxiden unterscheiden sondern bestimmt im Wesentlichen den Kontrast. Die Teilchen sind dabei unabhängig von ihrer Zusammensetzung schwerer zu durchstrahlen als das beschichtete Probengitter. Es ist also von einer Oxidschicht mit einer Dicke von circa 0,4 nm auszugehen.

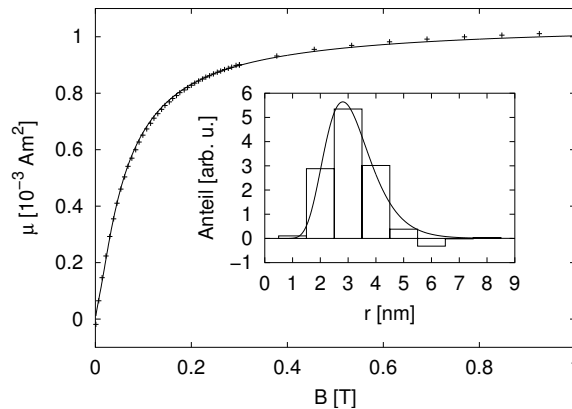


Abbildung 8.16: Teilchengrößenverteilung, wie sie aus der Raumtemperaturneuekurve für die Probe Co100 (Ferrofluid B3) bestimmt werden kann.

Blocking-Temperatur

Aus den verschiedenen $\mu(T)$ -Kurven kann auch bei dieser Probe die maximale Blocking-Temperatur der Partikel abgeschätzt werden. Die Kurven laufen nahezu feldunabhängig bei $T = 115$ K zusammen. Abb. 8.17 zeigt das Zusammenlaufen für die Probe Co104.

Untersuchung von Wechselwirkungs- und Anisotropieeinflüssen

Analog wie bei der Probe NC75-ODCB wird die Auswertung mit der erweiterten Langevin-Funktion vorgenommen. Die Auswertung resultiert in einem mittleren magnetischen Moment der Teilchen von $(8500 \pm 1500) \mu_B$ und einem Störfeld von (36 ± 8) mT. Die Erweiterung der Langevin-Funktion um den Einfluss eines Störfeldes passt dabei sehr gut zu den gemessenen Daten. Im Vergleich zu den TEM-Aufnahmen ist das mittlere magnetische Moment der Teilchen wiederum zu klein, was auf das Vorhandensein einer Oxidhülle zurückgeführt wird. Der Oxidhülle muss eine Dicke von 1 nm zugeordnet werden, was Werten aus der Literatur entspricht. Wiedwald et al. [77] berichten über Teilchen mit einem Kerndurchmesser von 7-8 nm und einer CoO-Hülle von 2 nm. Im Gegensatz zu Eisennanoteilchen neigen Kobalt-Partikel nicht dazu, vollständig zu oxidieren, sondern das Oxid bildet eine Schutzhülle, die weitere Oxidation verhindert. Der ferromagnetische Kern ist damit über Monate stabil.

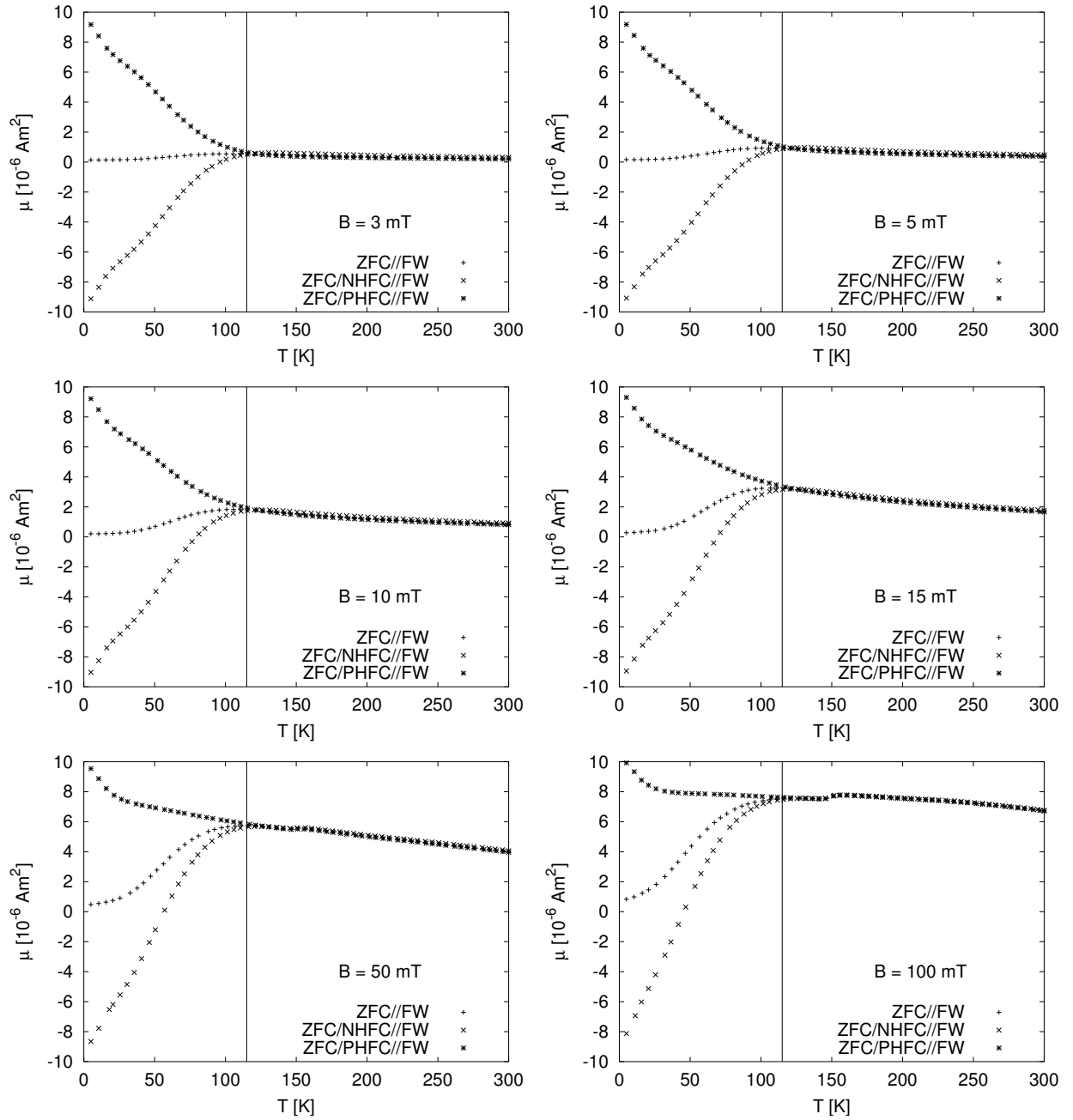


Abbildung 8.17: Zusammenstellung von Messungen $\mu(T)$ an Co104 nach verschiedenen Kühlprozeduren. In jedem Einzelbild ist die Feldstärke für das FW angegeben. Die senkrechte Linie deutet das Zusammenlaufen der Kurven an und liegt für alle betrachteten Feldstärken bei $T = 115 \text{ K}$. Bei $T = 150 \text{ K}$ schmilzt das Lösungsmittel Petroleum.

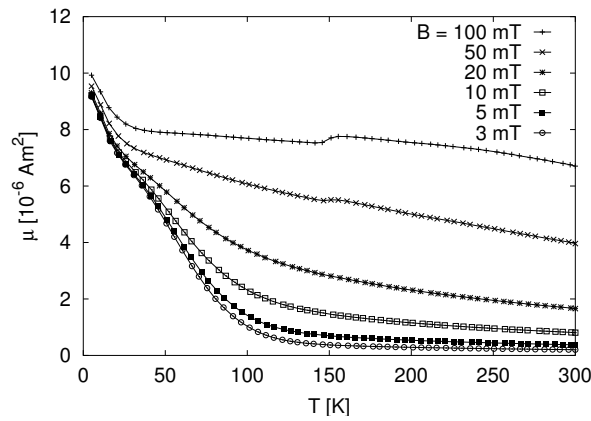


Abbildung 8.18: Co104, ZFC/PHFC//FW-Messungen sind für Felder zwischen 3 mT und 100 mT dargestellt. Bei 150 K wird das Schmelzen des Lösungsmittels Petroleum beobachtet.

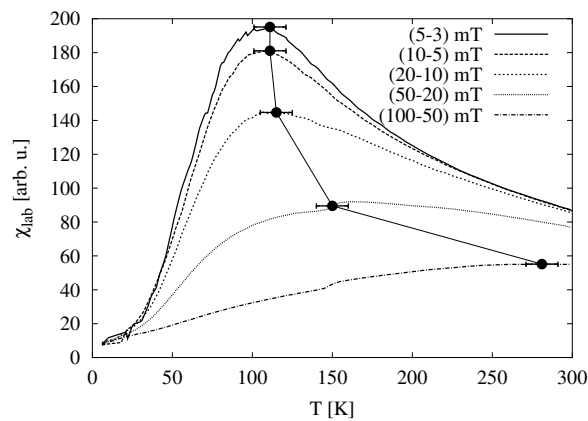


Abbildung 8.19: Co104, von den ZFC/PHFC//FW-Messungen wurden die Laborsuszeptibilitäten gebildet und die Lage der Maxima bestimmt. Das Maximum der Suszeptibilität liegt für das höchste externe Magnetfeld von 75 mT bereits im flüssigen Bereich des Ferrofluids.

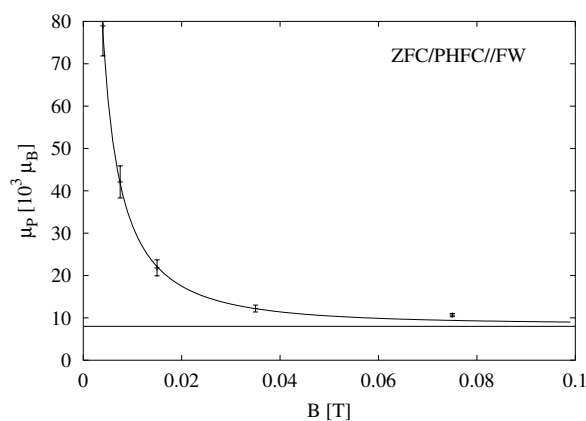


Abbildung 8.20: Co104, aus der Lage der Maxima der Laborsuszeptibilität kann das mittlere magnetische Moment der Teilchen in der Probe zu $\mu_P = 8500 \mu_B$ abgeschätzt werden. Zusätzlich wird durch den eingezeichneten Fit ein mittleres Störfeld von 36 mT bestimmt.

Vergleich gemessener und kalkulierter ZFC//FW-Magnetisierung

In Abb. 8.21 bis Abb. 8.23 sind die Abweichungen vom Zwei-Niveau-Relaxationsmodell dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Abweichung für kleine Felder (Abb. 8.21) groß ist und für größere Felder (Abb. 8.22) nahezu verschwindet. In Abb. 8.23 werden diese Ergebnisse zusammengefasst, indem die gemäß Gleichung 5.37 berechnete Abweichung dargestellt wird. Deutlich zu erkennen ist die offensichtliche Abnahme der Abweichung, die bei 50 mT nahezu verschwunden ist. Die integrale Abweichung fällt jedoch nicht nach einem Exponentialgesetz ab. Die eingezeichnete Linie beschreibt eine verschobene Hyperbel.

Interpretation des magnetischen Momentes bei $T = 5$ K

Die Interpretation der gesamten Magnetisierungskurven für alle Abkühlprozesse, alle Temperaturen und Magnetfelder im FW-Prozess in einem Modell ist schwierig, wenn nicht gar unmöglich. Einzubeziehen wären alle Effekte, neben multiaxialer Volumenanisotropie (bulk) auch Oberflächeneffekte, die Abhängigkeit der Anisotropie von der Teilchengröße und die temperatur-, feld- und wechselwirkungsabhängigen Relaxationszeiten für alle zu berücksichtigenden Teilchengrößen. Deshalb erschien es zumindest vorläufig ratsam, sich auf einen kleinen Teil der Magnetisierungskurven zu beschränken und diesen in einem einfachen Modell zu interpretieren. Dieser kleine Bereich ist der Tieftemperaturbereich bei $T = 5$ K. Bei $\mu(T)$ -Messungen wird dort von hohen positiven oder hohen negativen Feldern kommend auf einen kleinen Feldwert heruntergeschaltet. Dies hat zur Folge, dass der Betrag des magnetischen Momentes sprunghaft abnimmt.

Das ideale Verhalten von Stoner-Wohlfarth-Partikeln für diesen Fall ist bekannt (s. S. 40). Liegt eine statistische Verteilung der leichten Achsen vor, ergibt sich nach PHFC ein remanentes magnetisches Moment für $B = 0$ von 0,5 des maximalen magnetischen Momentes. Für eine texturierte Probe wird nach Abschalten des äußeren Feldes das maximale magnetische Moment (Remanenz) erwartet. Abweichungen von diesem Wert werden im Folgenden interpretiert. In der Abb. 8.24 wird der Quotient

$$\frac{\mu(5 \text{ K}, B_{\text{FW}})}{\mu(5 \text{ K}, 2 \text{ T})} =: \mu_{\text{rel}}(B_{\text{FW}}) \quad (8.13)$$

als Funktion des Feldes B_{FW} aufgetragen. Die Abbildung enthält sowohl die Ergebnisse für die durch ZFC/PHFC *nicht* texturierten Proben-LTMS (links) als die durch PHFC texturierten Proben-LTMS (rechts). Generell ist ein Ansteigen der Magnetisierung bei $T = 5$ K mit zunehmendem Feld B_{FW} zu beobachten. Dies ist bereits qualitativ für den wechselwirkungsfreien Fall zu verstehen: Die Minima der Energiedichteverteilung verschieben sich mit wachsendem Feld so, dass es zu einer größeren Projektion des magnetischen Momentes auf die Feldrichtung kommt.

Zuerst wird die Verdünnungsserie für den nichttexturierten Fall diskutiert. Als Extrapolation zu $B_{\text{FW}} = 0$ wird der Wert 0,5 erwartet. Für die beiden verdünnten Proben Co103 und Co104 ist dies nicht erfüllt, das magnetische Moment liegt deutlich darüber. Je höher die Konzentration ist, umso niedriger wird der Wert des normierten magnetischen Momentes. Für die verdünnte Probe fällt das magnetische Moment nicht soweit ab, wie für eine ideale Probe zu erwarten. In einem Bild multiaxialer Anisotropie kann dies erklärt werden. In solch einem Fall gibt es neben den zwei Minima der Energiekurve noch relative Nebenminima (Abb. 3.3, S. 25). In denen kann die Magnetisierung „steckenbleiben“ und so das tiefere Minimum, das eine geringere Projektion auf die Messrichtung bewirken würde, nicht erreichen. Multiaxiale Anisotropie kann bei kleinen Teilchen insbesondere auf Oberflächeneffekte und Gitterfehler zurückgeführt werden. Dies scheint bei diesen Proben einen großen Einfluss zu haben.

Von dieser verdünnten Probe ausgehend wird nun die Entwicklung zu höher konzentrierten Ferrofluiden beobachtet. Das normierte magnetische Moment nimmt mit höher werdender Konzentration der Ferrofluide ab. Dies muss ein Wechselwirkungseffekt sein, da die Proben im Mittel Teilchen mit gleichen Eigenschaften enthalten. Die Wechselwirkung kann sich über mehrere Teilchen hinweg auswirken und zu Cluster- oder Kettenbildung führen. Es ist jedoch nicht nötig, ein Vielteilchen-Wechselwirkungsmodell aufzustellen, um eine einfache Abnahme des magnetischen Momentes zu erklären. Schon zwei Teilchen, die sich zu einem Dimer anordnen, zeigen dieses Verhalten: Im hohen Feld sind die Magnetisierungsvektoren parallel und zeigen beide in Richtung des von außen angelegten Feldes, es wird das maximale magnetische Moment gemessen. Für kleine Felder jedoch kommt es zur Streufeldminimierung dadurch, dass ein Teilchen sein magnetisches Moment umkehrt (s. Abb. 8.25). Das effektive magnetische Moment dieses Dimers ist näherungsweise null.

Die Schlussfolgerung ist nun die, dass sich in höher konzentriertem Ferrofluid mehr solche Dimere „finden“ als es in einem verdünnten Ferrofluid der Fall ist. Dadurch sinkt die normierte Magnetisierung in kleinen Feldern drastisch ab, für dieses Ferrofluid B3 von 0,67 auf 0,59 und schließlich auf 0,46 (Werte gegen null extrapoliert). Der Wert für das am höchsten konzentrierte Ferrofluid liegt sogar unter dem Wert, der im Idealfall nicht wechselwirkender Teilchen zu erwarten gewesen wäre (0,5). Ohne die Messung der Verdünnungsserie wäre eventuell nicht aufgefallen, dass sich die Probe so „unideal“ verhält, da für das unverdünnte Ferrofluid der „ideale Wert“ gemessen wird.

Die Betrachtung der durch PHFC texturierten Proben bringt weitere Ergebnisse. Im Rahmen der Messgenauigkeit decken sich die Messpunkte für alle drei Verdünnungen. Zu erwarten wäre der Wert 1,0 für $T = 0$ und ideale Partikel mit uniaxialer Anisotropie ohne Wechselwirkung. Alle Werte liegen unterhalb dieser Erwartung. Die Tatsache, dass das normierte magnetische Moment von seinem idealen Wert abgesunken ist, kann wiederum mit dem einfachen Dimer-Modell erklärt werden. Es scheint jedoch so zu sein, dass nach PHFC der Anteil der Teilchen, die sich zu Dimeren anordnen, in allen drei Proben gleich ist. Dies ist ein Effekt, der offensichtlich durch das Anlegen eines hohen Feldes im *flüssigen* Zustand erklärt werden muss. Die Teilchen ordnen sich verdünnungsunabhängig zu Clustern, oder im einfachsten Fall zu Dimeren. Diese Konfiguration wird durch das Einfrieren konserviert und beeinflusst das Verhalten des Systems.

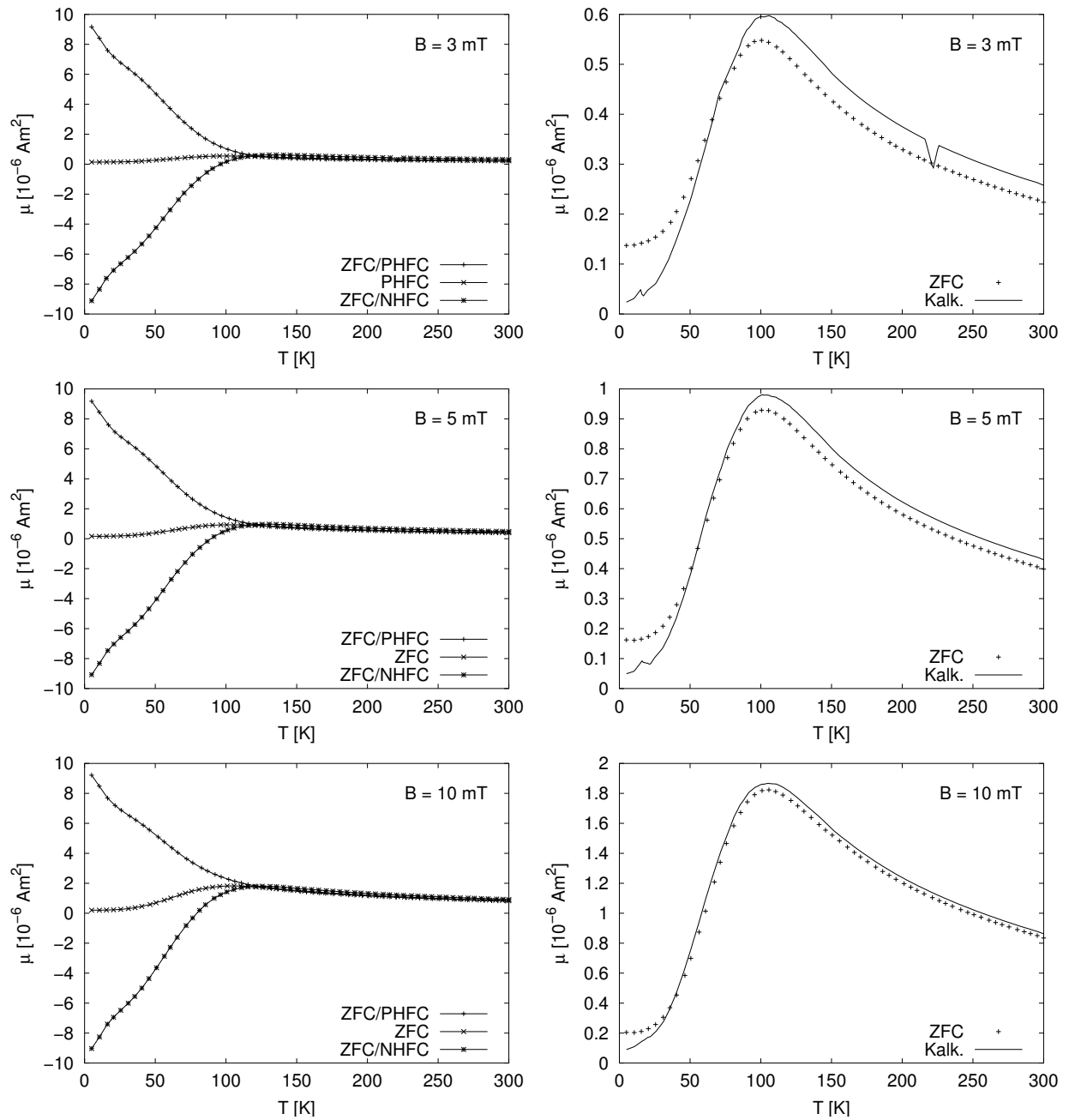


Abbildung 8.21: Co104, Vergleich der gemessenen magnetischen Momente mit den Mittelungen aus ZFC/PHFC//FW und ZFC/NHFC//FW. Dargestellt sind die Messungen für kleine Felder.

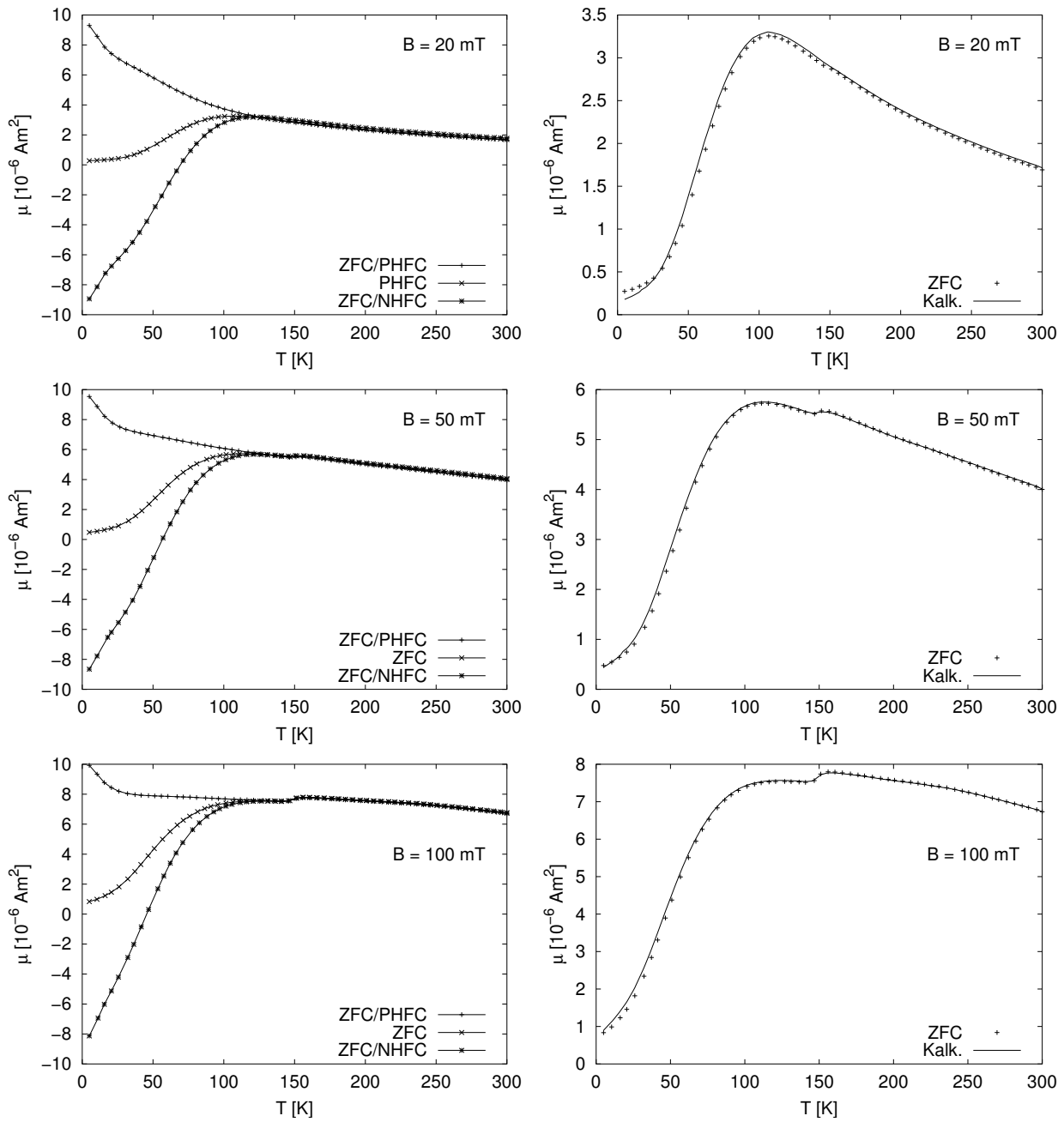


Abbildung 8.22: Co₁₀₄, Vergleich der gemessenen magnetischen Momente mit den Mittelungen aus ZFC/PHFC/FW und ZFC/NHFC/FW. Dargestellt sind die Messungen für große Felder.

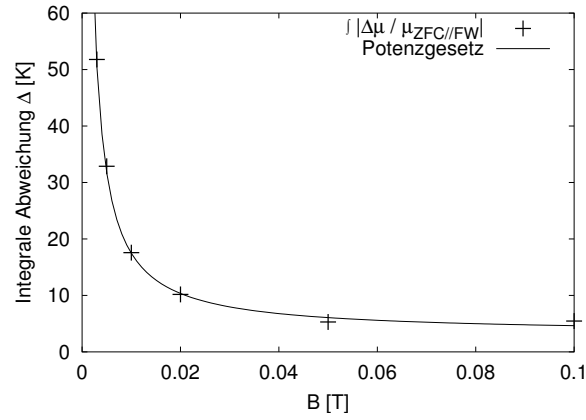


Abbildung 8.23: Co104, die Abweichung vom idealen Zwei-Niveau-Relaxationsmodell in Abhängigkeit vom äußeren Feld. Die Abnahme dieser gemäß Gleichung 5.37 berechneten Abweichung ist sehr deutlich und für 50 mT sehr klein. Die integrale Abweichung fällt jedoch nicht nach einem Exponentialgesetz ab.

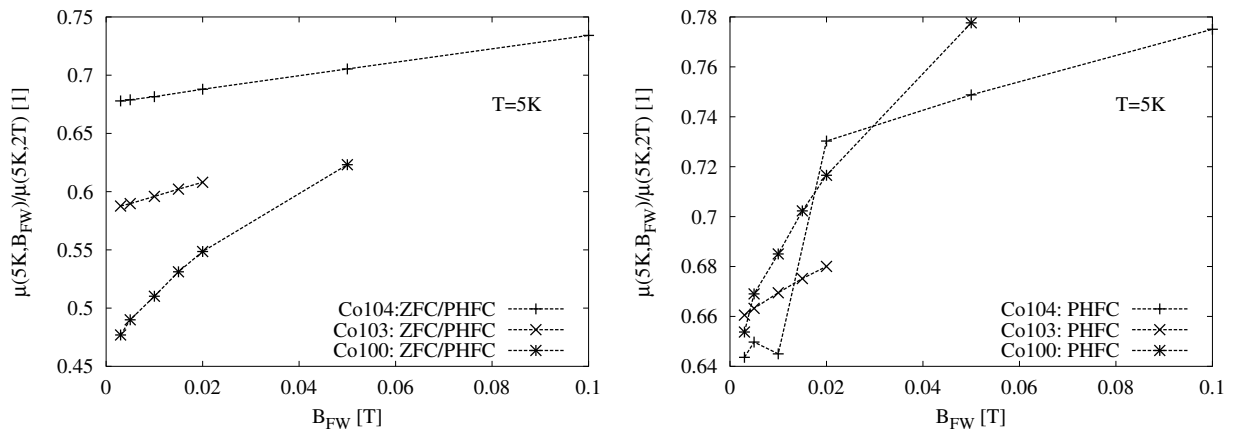


Abbildung 8.24: Relative Änderung des magnetischen Momentes beim Schalten von hohen positiven Feldern auf das Messfeld. Links die untexturierten LTMS, rechts die texturierten LTMS.

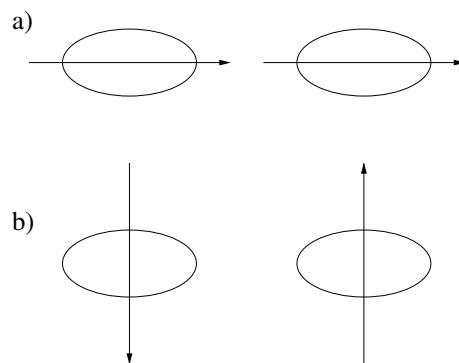


Abbildung 8.25: Wird ein Ferrofluid im hohen Feld eingekühlt, bilden sich möglicherweise Ketten (a). Wird das Feld bei tiefen Temperaturen (5 K) auf einen niedrigen Wert gesenkt, kommt es zu Streufeldminimierung bei geringer Anisotropie der Teilchen durch eine Verkipfung der magnetischen Momente auf Grund ihrer Dipol-Dipol-Wechselwirkung (b). Für das magnetische Moment der Probe bedeutet dies eine Abnahme.

8.1.3 Zusammenfassung und Diskussion der Monte-Carlo-Simulations-Ergebnisse

Die Bestimmung der Teilchengrößen und ihrer Verteilungen war bei allen untersuchten Ferrofluiden mit dem Ansatz der gewichteten Langevin-Funktionen für bestimmte magnetische Momente möglich. Die Tichonov-Regularisierung wurde als mathematisches Glättungs-Verfahren eingesetzt (beschrieben im Anhang D). Die so erhaltene Teilchengrößenverteilung konnte mit der unabhängigen Teilchengrößenbestimmung mittels Elektronenmikroskopie in Einklang gebracht werden. Mit der neu eingeführten Erweiterung der Langevin-Funktion ist eine Möglichkeit gegeben, das scheinbar feldabhängige magnetische Moment der Teilchen zu erklären und als zusätzliche Größe aus dem Verlauf von $\mu_P(B)$ ein Störfeld zu bestimmen, dessen Ursache in der Anisotropie und der Wechselwirkung liegen kann.

Mit der in dieser Arbeit zum ersten mal definierten Abweichung vom idealen Verhalten eines Zwei-Niveau-Systems unter Berücksichtigung von Relaxationseffekten ist es ebenfalls möglich, ein Störfeld zu bestimmen. Hierbei handelt es sich jedoch um keine direkt zugängliche Größe, sondern die definierte Abweichung muss feldabhängig betrachtet werden. Die typische Größe, mit der die Abweichung feldabhängig abklingt, ist ein Maß für Störfelder.

Die Abweichung kann ohne aufwändige Mathematik bestimmt werden: Wird davon ausgegangen, dass für eine deutliche Abweichung der aus ZFC/PHFC//FW und ZFC/NHFC//FW gemittelten magnetischen Momente von der Bezugsgröße ZFC//FW ein störender Feldeinfluss in der Größenordnung von einem Prozent nötig ist, kann der störende Einfluss aus dem Magnetfeld der Messung abgeschätzt werden, bei dem die Abweichung nahezu verschwindet. Bei der Probe Co104 ist dies der Fall für 50 bis 100 mT, so dass die Abweichung vom idealen Zwei-Niveau-Relaxationsmodell in der Größenordnung von wenigen mT liegen muss.

Beim Ferrofluid NC75-ODCB ist der Übergang beziehungsweise das Verschwinden der Abweichung bereits zwischen 20 und 50 mT zu sehen, sodass die Störeinflüsse hier geringer eingeschätzt werden können. Das Dipolfeld eines Nano-Teilchens mit magnetischem Moment von $2600 \mu_B$ liegt im Abstand von 13 nm bei circa einem mT. Dies sind typische Abstände für Teilchen im Ferrofluid, sodass die beobachtete Abweichung vom idealen Stoner-Wohlfarth-Relaxationsmodell einzig und allein auf die Wechselwirkung zurückgeführt werden kann.

Die folgenden Ergebnisse konnten mit der Monte-Carlo-Simulationsmethode erzielt werden. Zu jeder hier präsentierten Abbildung gehört eine Tabelle, in der die wichtigen verwendeten Parameter dargestellt sind. Die Simulationen beginnen mit dem Abkühlen, der Übersichtlichkeit wegen ist aber nur ein Punkt bei hohen Feldern dargestellt und diskutiert wird wie bei den Messungen der Verlauf des magnetischen Momentes beim FW. Es wurde grundsätzlich von untexturierten Proben ausgegangen (die leichten Achsen sind isotrop im Raum verteilt).

In Abb. 8.26 ist ein typischer simulierter Magnetisierungsverlauf dargestellt. Ausgehend von Nichtgleichgewichtszuständen, die durch NHFC bzw. PHFC eingestellt wurden, nähern sich die beiden Kurven einander an, um schließlich bei ca. 220 K ineinander zu laufen – der Gleichgewichtszustand ist erreicht. Die Parameter sind in Tab. 8.3 dargestellt. Bei allen hier dargestellten Simulationen wird das magnetische Moment μ der „Probe“ auf Ihren maximalen Wert μ_S normiert.

Die Schwäche der verwendeten Monte-Carlo-Simulations-Methode liegt in der Unbestimmtheit der Messzeit. Der Parameter in der Simulation, der dies widerspiegelt, ist die Anzahl der Schritte zwischen den „Messpunkten“. Wie schnell ein System in den Gleichgewichtszustand relaxiert, kann maßgeblich darüber bestimmt werden. Die Temperatur, bei der ausgehend von zwei extremen Nichtgleichgewichtszuständen der Gleichgewichtszustand (das gleiche magnetische Moment) er-

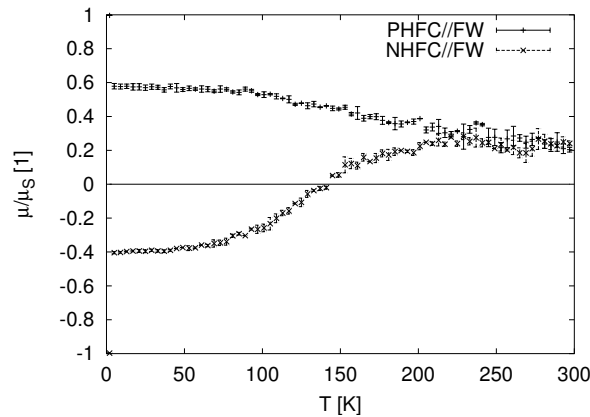


Abbildung 8.26: Dargestellt ist der typische Verlauf des mit der MC-Simulation erhaltenen magnetischen Momentes. Verglichen werden immer Relaxationskurven aus den zwei extremen Nichtgleichgewichtsstartbedingungen PHFC und NHFC. Bei allen Simulationen liegt eine statistische Orientierung der leichten Achsen vor.

Tabelle 8.3: Parameter zu den Simulationen in Abb. 8.26. Die Wechselwirkung ist „abgeschaltet“.

Anzahl Teilchen:	150
Mittelungen beim „Messen“	20
Schritte zwischen den „Messungen“	40
Temperaturschritte	1/K
$\Delta\phi_{\max}$ der Schritte	11,4°
\bar{r}	2,2 nm
Halbwertsbreite	0,4 nm
M_0	1.440.000 A/m
K	300.000 J/m ³
B_{ext}	0,050 T

reicht wird, wird in Anlehnung an das Erreichen der Gleichgewichtsmagnetisierungen bei „echten Messungen“ Blocking-Temperatur T_B genannt.

In Abb. 8.27 ist das magnetische Moment für zwei verschiedene Anzahlen von Zwischenschritten dargestellt. Für die größere Anzahl von Zwischenschritten ist die Blocking-Temperatur T_B wesentlich kleiner als bei dem kleineren Wert. Die Parameter, die bei dieser Simulation verwendet wurden, sind in Tab. 8.4 zusammengefasst. Es kann kein absoluter Wert für die Blocking-Temperatur bestimmt werden, es ist aber möglich, bei ansonsten konstanten Simulationsparametern eine physikalische Größe (z. B. das externe Feld oder die Anisotropiekonstante) zu verändern und den Einfluss auf die Blocking-Temperatur zu beobachten.

Dies wird für eine Anisotropiekonstante K in Abb. 8.28 dargestellt: Wird die Anisotropiekonstante von $3 \cdot 10^5$ J/m³ auf $2 \cdot 10^5$ J/m³ gesenkt, sinkt ebenfalls – wie erwartet – die Blocking-Temperatur.

Ein ähnlicher Vergleich kann für die Feldabhängigkeit der Blocking-Temperatur erfolgen. Im Experiment wurde bei den Ferrofluiden nur ein schwacher Einfluss des externen Feldes (gemessen wurde im Bereich von 3 bis 100 mT) beobachtet. In Abb. 8.29 ist eine deutliche Abhängigkeit der Blocking-Temperatur vom externen Feld zu erkennen, wobei T_B mit größer werdendem Feld

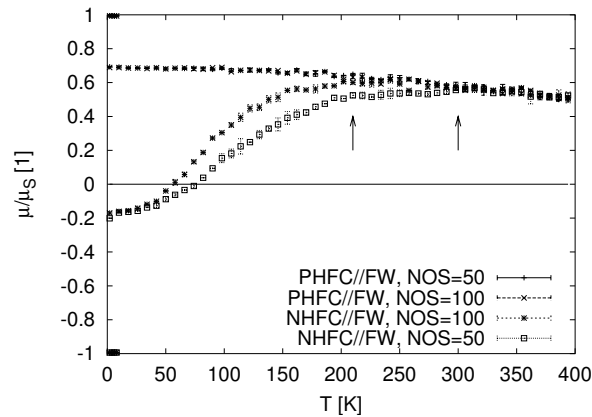


Abbildung 8.27: Einfluss der Anzahl der Monte-Carlo-Schritte (NOS) zwischen den Messungen. Es werden Teilchen ohne Wechselwirkung simuliert.

Tabelle 8.4: Parameter zu den Simulationen in Abb. 8.27.

Anzahl Teilchen:	300
Mittelungen beim „Messen“	1 (keine Mittelung)
Schritte zwischen den „Messungen“	50 bzw. 100
Temperaturschritte	1/K
$\Delta\phi_{\max}$ der Schritte	11,4°
\bar{r}	2,2 nm
Halbwertsbreite	0,4 nm
M_0	1.440.000 A/m
K	400.000 J/m ³
B_{ext}	0,200 T

kleiner wird und das magnetische Moment für das größere Feld immer höhere Werte hat als beim kleineren Feld. Die Relaxation in den Gleichgewichtszustand wird durch ein starkes externes Feld also beschleunigt.

Das Maximum der NHFC//FW-Messungen an Nano-Nickel-Teilchen (Niac500, relativ niedrige Kristall-Anisotropie) zeigt in den Messungen von Hesse et al. ebenfalls eine Verschiebung zu kleineren Temperaturen bei höheren externen Feldern [33]. Dieses Simulationsergebnis ist also im Einklang mit dem Experiment. Der geringe Einfluss des externen Feldes auf die Blocking-Temperatur bei den Ferrofluiden ist auf den vergleichsweise hohen Quotienten Anisotropie durch Sättigungsmagnetisierung K/M_0 der Kobalt-Teilchen zurückzuführen. Die für die Simulation verwendeten Parameter sind in Tab. 8.6 dargestellt.

Der Einfluss der Wechselwirkung wird anhand der folgenden zwei Abbildungen 8.30 und 8.31 studiert. Die Wechselwirkung wurde durch Änderung des den Partikeln zur Verfügung stehenden Volumens beeinflusst. Bei ansonsten gleichen Simulationsparametern werden die Partikel zu Simulationsbeginn in einem Würfel verschiedener Kantenlängen untergebracht. Dabei ergeben sich auf Grund der Packungsdichte folgende durchschnittlichen Abstände⁵:

35³: 150 Partikel werden in einem Volumen von (35 nm)³ untergebracht. Dies entspricht einem durchschnittlichen Abstand von 6,6 nm.

⁵Für die Berechnung diese Abstände wurde das Modell aus Abb. 8.15 verwendet.

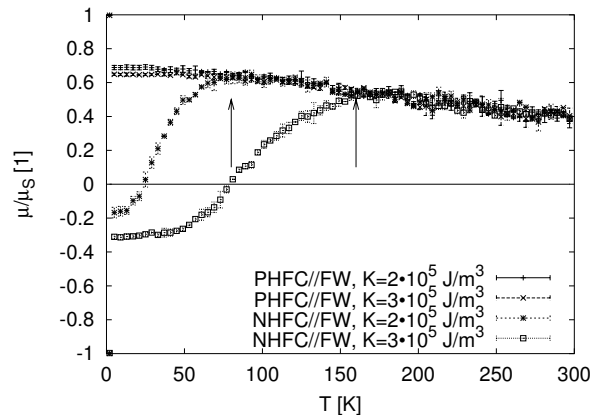


Abbildung 8.28: Das normierte magnetische Moment wird für verschiedene Werte der Anisotropiekonstanten K dargestellt. Sowohl nach PHFC als auch nach NHFC ergeben sich deutliche Unterschiede und die Blocking-Temperatur T_B wird kleiner für kleinere Werte der Anisotropiekonstanten.

Tabelle 8.5: Parameter zu den Simulationen in Abb. 8.28.

Anzahl Teilchen:	150
Mittelungen beim „Messen“	20
Schritte zwischen den „Messungen“	40
Temperaturschritte	1/K
$\Delta\phi_{\max}$ der Schritte	11,4°
\bar{r}	2,2 nm
Halbwertsbreite	0,4 nm
M_0	1.440.000 A/m
K	200.000 bzw. 300.000 J/m ³
B_{ext}	0,100 T

40³: 150 Partikel werden in einem Volumen von (40 nm)³ untergebracht. Dies entspricht einem durchschnittlichen Abstand von 7,5 nm.

60³: 150 Partikel werden in einem Volumen von (60 nm)³ untergebracht. Dies entspricht einem durchschnittlichen Abstand von 11,3 nm.

70³: 150 Partikel werden in einem Volumen von (70 nm)³ untergebracht. Dies entspricht einem durchschnittlichen Abstand von 13,2 nm.

In Abb. 8.30 ist rechts der Temperaturverlauf des magnetischen Momentes dargestellt für den Bereich zwischen 2 und 300 K. Auf der linken Seite ist ein Ausschnitt dieser Kurven dargestellt, in dem der Einfluss der Wechselwirkung auf die Tieftemperaturmagnetisierung beobachtet werden kann. Es ist erkennbar, dass das magnetische Moment vom Betrage her mit steigendem Einfluss der Wechselwirkung sinkt. Bei den Messungen am Ferrofluid B3 war dieser Einfluss ebenfalls beobachtet und als Bildung von Dimer-Strukturen gedeutet worden. Der Einfluss der Dipolwechselwirkung bewirkt hier offensichtlich eine Abnahme des magnetischen Momentes, was einem Feld mit entgegengesetzter Richtung (relativ zum externen Feld) entspricht. Dies ist auch der Grund dafür, warum in dieser Arbeit bei der Zwei-Niveau-Relaxation das Wechselwirkungs-mean-field

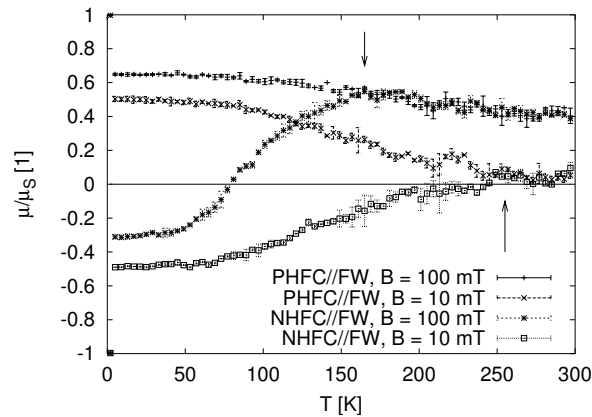


Abbildung 8.29: Bei ansonsten gleichen Simulationsbedingungen wird das magnetische Moment beim FW für 10 beziehungsweise 100 mT dargestellt.

Tabelle 8.6: Parameter zu den Simulationen in Abb. 8.29.

Anzahl Teilchen:	150
Mittelungen beim „Messen“	20
Schritte zwischen den „Messungen“	40
Temperaturschritte	1/K
$\Delta\phi_{\max}$ der Schritte	11,4°
\bar{r}	1,6 nm
Halbwertsbreite	0,4 nm
M_0	1.440.000 A/m
K	200.000 J/m ³
B_{ext}	0.010 bzw. 0,100 T

als negativ angenommen wurde.

Desweiteren kann der Einfluss der Wechselwirkung auf die Blocking-Temperatur untersucht werden. Dazu sind die bereits gezeigten Kurven noch einmal einzeln in Abb. 8.31 dargestellt und die Blocking-Temperaturen angedeutet. Es ist ein deutlicher Einfluss zu erkennen. Je größer der Einfluss der Wechselwirkung ist, umso niedriger ist die Blocking-Temperatur. Die Wechselwirkung bewirkt hier offensichtlich eine beschleunigte Relaxation, wobei auch die Gleichgewichtszustände im Bereich hoher Temperaturen verschoben sind (Abb. 8.30, rechts).

Aus den Untersuchungen zur Wechselwirkung wird deutlich, dass es sehr schwierig ist, ein analytisches Modell zur Beschreibung des Magnetismus von wechselwirkenden Nano-Teilchen aufzustellen. Die Verwendung von Näherungen und Vereinfachungen wie z. B. der erweiterten Zwei-Niveau-Relaxation ist deshalb wichtig und wird als berechtigt angesehen.

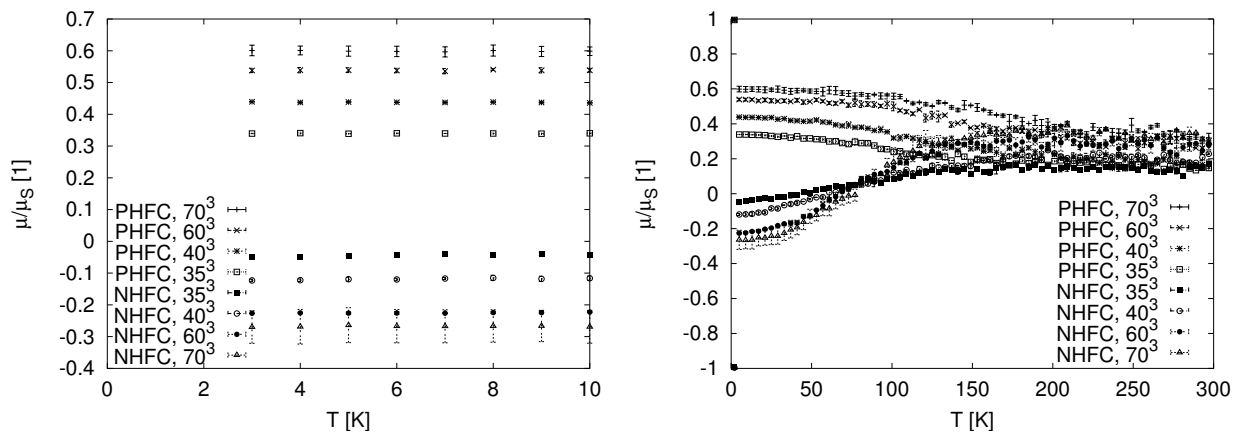


Abbildung 8.30: Die Wechselwirkung wurde in diesem Bild für die verschiedenen Kurven verändert. Bei ansonsten gleichen Parametern wurde die Packungsdichte der Partikel variiert. Die in der Abbildung angegebenen Kubikzahlen geben das Volumen an, in dem sich die Teilchen befinden (z. B. $(60 \text{ nm})^3$). Im linken Teil ist der Tieftemperaturbereich herausgestellt, um den Abfall des magnetischen Momentes bei Feldänderung deutlich sehen zu können.

Tabelle 8.7: Parameter zu den Simulationen in Abb. 8.30 und Abb. 8.31.

Anzahl Teilchen:	150
Mittelungen beim „Messen“	20
Schritte zwischen den „Messungen“	40
Temperaturschritte	1/K
$\Delta\phi_{\max}$ der Schritte	$11,4^\circ$
\bar{r}	2,2 nm
Halbwertsbreite	0,4 nm
M_0	1.440.000 A/m
K	300.000 J/m ³
B_{ext}	0,100 T

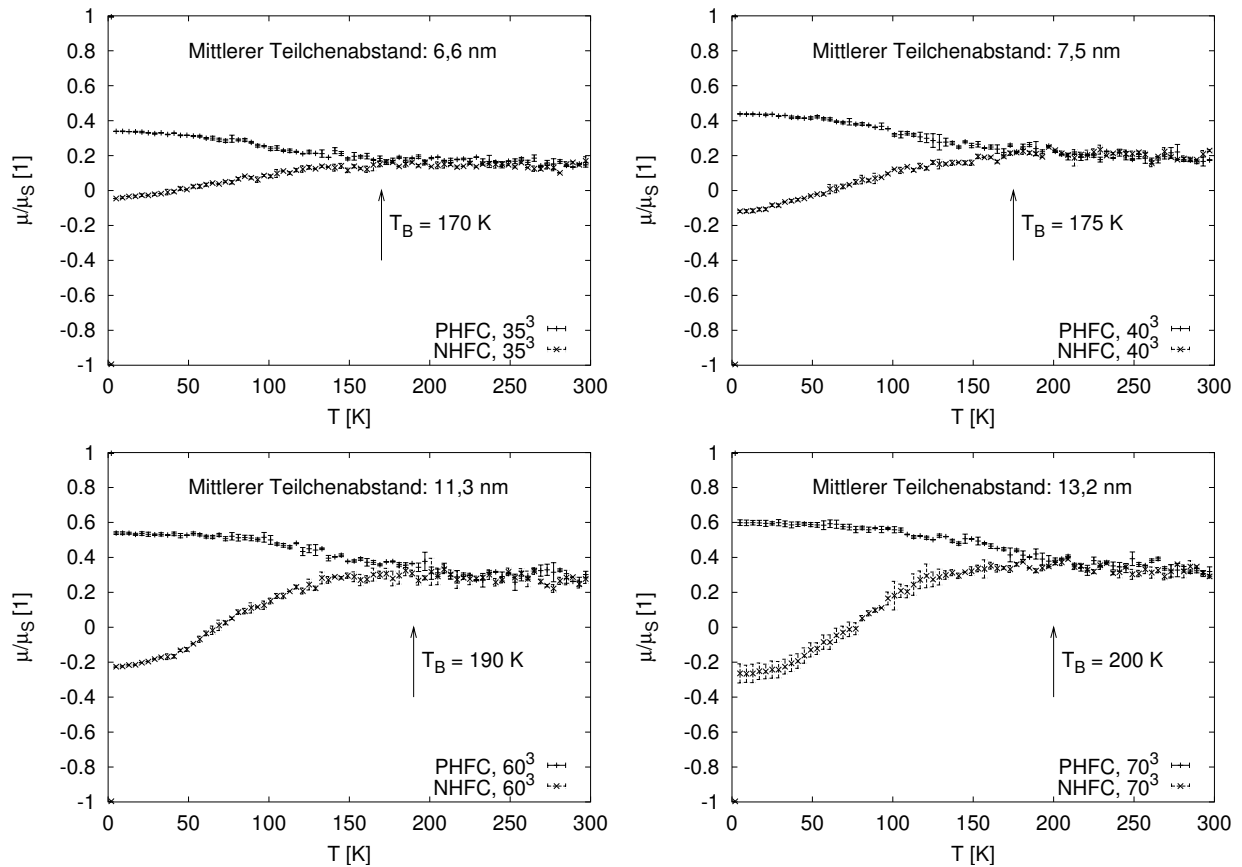


Abbildung 8.31: Der Temperaturverlauf des magnetischen Momentes aus Abb. 8.30 ist für verschiedene Wechselwirkungen einzeln dargestellt, um die Verschiebung der Blocking-Temperatur in Abhängigkeit von der Packungsdichte beobachten zu können.

8.2 Auswertung: Gasphasenkondensierte Nano-Partikel

Es wird erwartet, dass die gasphasenkondensierten Nano-Partikel auf Grund ihrer Packungsdichte ein grundsätzlich anderes Verhalten zeigen als die gefrorenen Ferrofluide. Wegen der geringen Abstände zwischen den Teilchen muss nicht nur mit langreichweitiger Dipol-Dipol-Wechselwirkung gerechnet werden, sondern auch mit Austauschkopplung. Von den vier vermessenen Proben werden zwei hier ausführlich ausgewertet. Begonnen wird mit der Probe Fe-cluster#3. Als Theoriefunktionen für die Fits werden die in Kapitel 4.6 vorgestellten Funktionen verwendet. Die Fitprozeduren wurden mit dem Programm-Paket Minuit durchgeführt [36]. Die ermittelten Parameter sind in den Abbildungen mit Fehlerbalken versehen, die aus den statistischen Fehlern der Messpunkte berechnet wurden. Der Schwerpunkt bei den Auswertungen liegt hier auf der Betrachtung der $\mu(B)$ -Neukurve.

Beim Fitten der Messdaten an das kombinierte Modell aus Langevin-Funktion und Vektormodell treten folgende Probleme auf: Der Kurvenverlauf der Langevin-Funktion weist keinen Wendepunkt auf. Dies trifft auch auf die Funktion für die geblockten Teilchen zu, wenn das Störfeld in x -Richtung null wird. In diesem Fall ist eine Unterscheidung zwischen beiden Anteilen sehr schwierig. Außerdem kann die Langevin-Funktion für kleine magnetische Momente linearisiert werden, so dass es schwierig ist, zwischen dem linear angenommenen Untergrund und der Langevin-Funktion mit kleinen magnetischen Momenten zu unterscheiden.

8.2.1 Fe-cluster#3

Die Teilchen haben gemäß der Erfahrung des herstellenden Teams einen mittleren Durchmesser $d = 7,0$ nm. Dies entspricht ungefähr der Teilchengröße des zuletzt diskutierten Ferrofluids B3. Beim Material handelt es sich jedoch nicht um Kobalt, sondern um Eisen. Als erstes werden die $\mu(T)$ -Kurven für verschiedene Tieftemperaturmagnetisierungszustände aufgetragen (Abb. 8.32). Es kommt wie bei den Ferrofluiden zu Relaxationsprozessen in den Gleichgewichtsmagnetisierungszustand. Dieser wird jedoch in Abhängigkeit vom außen angelegten Feld bei unterschiedlichen Temperaturen erreicht: Die Temperatur, bei der die Kurven zusammenlaufen, verschiebt sich von 300 K bei 3 mT zu 90 K bei 100 mT. Daraus folgt, dass die Probe durch Erwärmen auf 300 K thermisch nahezu ideal entmagnetisiert werden kann. Diese Entmagnetisierungstechnik ist für die $\mu(B)$ -Messungen bei 5 K, 20 K, 40 K und 60 K angewandt worden. Da die Kurven bereits für 100 mT bei 90 K zusammenlaufen, wurde aus Zeitersparnisgründen für Temperaturen oberhalb von 90 K darauf verzichtet, die Probe durch Aufheizen auf 300 K zu entmagnetisieren, sondern die Probe wurde im Wechselfeld entmagnetisiert.

Abb. 8.33 zeigt die $\mu(B)$ -Messungen bei verschiedenen Temperaturen zwischen 5 und 300 K zusammen mit den Fits nach dem neuen zusammengesetzten Modell. Bei tiefen Temperaturen (links im Bild) taucht ein Wendepunkt in den Messungen auf, der sich bei höheren Temperaturen zu kleineren Feldern verschiebt und schließlich verschwindet (rechts im Bild). Für die Auswertung wurde folgendermaßen vorgegangen: Ausgehend von der Annahme, dass sich bei Raumtemperatur alle Partikel superparamagnetisch verhalten, wurde die Neukurve bei 300 K mit der im Anhang D beschriebenen Methode durch eine Summe von Langevin-Funktionen gefittet und die Teilchengrößenverteilung bestimmt. Diese ist in Abb. 8.35 links dargestellt. Weitere Parameter des Modells sind die Störfelder parallel (x -Richtung) beziehungsweise senkrecht zum externen Feld (y -Richtung) und der Parameter $limit_{SPM}$, der den Anteil superparamagnetischer Teilchen in der Probe angibt. Das Störfeld in x -Richtung geht im Temperaturbereich von 5 K bis 150 K gegen null. Sein Verlauf kann durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden. Das Störfeld in y -Richtung

nimmt im Bereich zwischen 5 und 300 K ebenfalls stark ab, geht jedoch nicht gegen null, sondern bleibt bei einem Wert von circa 50 mT annähernd konstant.

Die Teilchengrößen sind im Bereich von $r = 1$ bis 5,5 nm verteilt, wobei es eine „glatte“ Verteilung im Bereich $r = 1$ bis 4 nm gibt und einen weiteren Peak bei $r = 5,4$ nm. Ohne diesen weiteren Peak ist eine Beschreibung der Raumtemperaturmagnetisierungskurve nicht möglich. Das Auftauchen solcher verhältnismäßig großen Teilchen kann seine Ursache im Herstellungsprozess haben: Bei der Kondensation in der Wachstumsregion (s. Abb. 2.2, growth region) verbinden sich zwei oder mehr „fertige“ Teilchen zu einem und bilden ein Teilchen mit doppeltem oder vielfachen Volumen. Prinzipiell kann diese Verbindung von Einzelteilchen zu großen Teilchen auch noch beim Aufbringen auf das Substrat geschehen, wenn die Partikel mit relativ hoher Geschwindigkeit auf der Mylarfolie aufschlagen. In TEM-Bildern würde dies nicht sofort gesehen, da für die Aufnahmen viel weniger Teilchen auf die gleiche Fläche aufgebracht werden und so die Wahrscheinlichkeit für „Clusterbildung“ viel kleiner ist. Die Teilchengrößenverteilung ist so zu rechtfertigen und in der Größenordnung in Übereinstimmung mit den Erfahrungen der Hersteller.

Der Parameter *limit* gibt den Anteil der superparamagnetischen Teilchen in der Probe an, wobei sich bei *limit* = 0 alle Teilchen geblockt verhalten und bei *limit* = 9 alle Teilchen superparamagnetisch sind⁶. Aus den Fits zu den Messungen ergibt sich ein mit der Temperatur nahezu stetig steigender Parameter *limit*, das heisst, dass sich mit steigender Temperatur mehr Teilchen superparamagnetisch verhalten. Dies ist prinzipiell auch zu erwarten, da bei höherer Temperatur mehr (und größere) Teilchen ihre Energiebarriere thermisch aktiviert überspringen können.

Der Verlauf der Kurve ist aber sehr sprunghaft und zeigt eine drastische Veränderung des magnetischen Verhaltens zwischen 60 und 100 K an. In diesem Temperaturbereich wird nahezu die gesamte Probe und damit alle Teilchengrößen superparamagnetisch. Statt eines langsamen Anstiegs des Parameters ist nahezu eine Sprungfunktion zu erkennen. Dies wird bei Betrachtung der Struktur der Proben jedoch plausibel. Es liegen große und kleine Teilchen sehr dicht beieinander und beeinflussen sich gegenseitig. Ein großes Teilchen, das direkt neben einem kleinen Teilchen liegt, übt einen sehr großen (stabilisierenden) Einfluss auf die Magnetisierung des kleinen Teilchens aus. Deshalb kann das kleine Teilchen nicht superparamagnetisch fluktuieren, solange es das große Teilchen nicht tut.

Im Endeffekt kann es in dieser Probe nur zu „kollektivem“ Superparamagnetismus kommen: Entweder die gesamte Probe mit allen Teilchen zeigt geblocktes Magnetisierungsverhalten oder alle Teilchen verhalten sich superparamagnetisch. Dabei kommt es darauf an, wie sich die *größten* Teilchen verhalten.

Die Blocking-Temperatur nach Gl. 3.37 mit den Materialkonstanten für Eisen für die größten vorkommenden Partikel ($r = 5,4$ nm) errechnet sich zu Temperaturen zwischen 70 und 88 K und liegt damit genau zwischen den beiden Messpunkten, zwischen denen sich das magnetische Verhalten dramatisch ändert. Damit passt die obige Deutung zu dem vorgeschlagenen neuen Modell und ergibt ein konsistentes Bild von den magnetischen Eigenschaften der Probe.

Die Störfelder in Abb. 8.34 zeigen im Temperaturbereich zwischen 5 und 60 K eine drastische Abnahme. Dabei folgt das Störfeld in x -Richtung nahezu einer Exponential-Funktion, während bei dem Störfeld in y -Richtung ein konstantes Podest von circa 50 mT erhalten bleibt. Die Abnahme im Tieftemperaturbereich wird auf beginnende Fluktuationen der magnetischen Momente zurückgeführt. Felder, die bei 5 K kollektiv in eine Richtung gewiesen und sich positiv verstärkt haben, löschen sich oberhalb von 60 K nahezu vollständig aus.

⁶Die Zahl 9 rührt von der in Betracht gezogenen Anzahl von neun verschiedenen Teilchengrößen her.

Die Tatsache, dass das Störfeld in y -Richtung nicht gegen null geht, hat vermutlich mathematische Ursachen: Wird dieses Störfeld zu null gesetzt, ergibt sich für ein konstantes Störfeld in x -Richtung eine Sprungfunktion, die von null auf eins „schaltet“. Dieses Verhalten ist in Abb. 4.10 in der Extrapolation zu kleinerem Störfeld zu erkennen. Da dieses Verhalten natürlich nicht in der Probe beziehungsweise in der Messung sichtbar ist, wird zur Minimierung des χ^2 beim Fitten der Wert $B_{\text{st},y}$ nicht gegen null gehen.

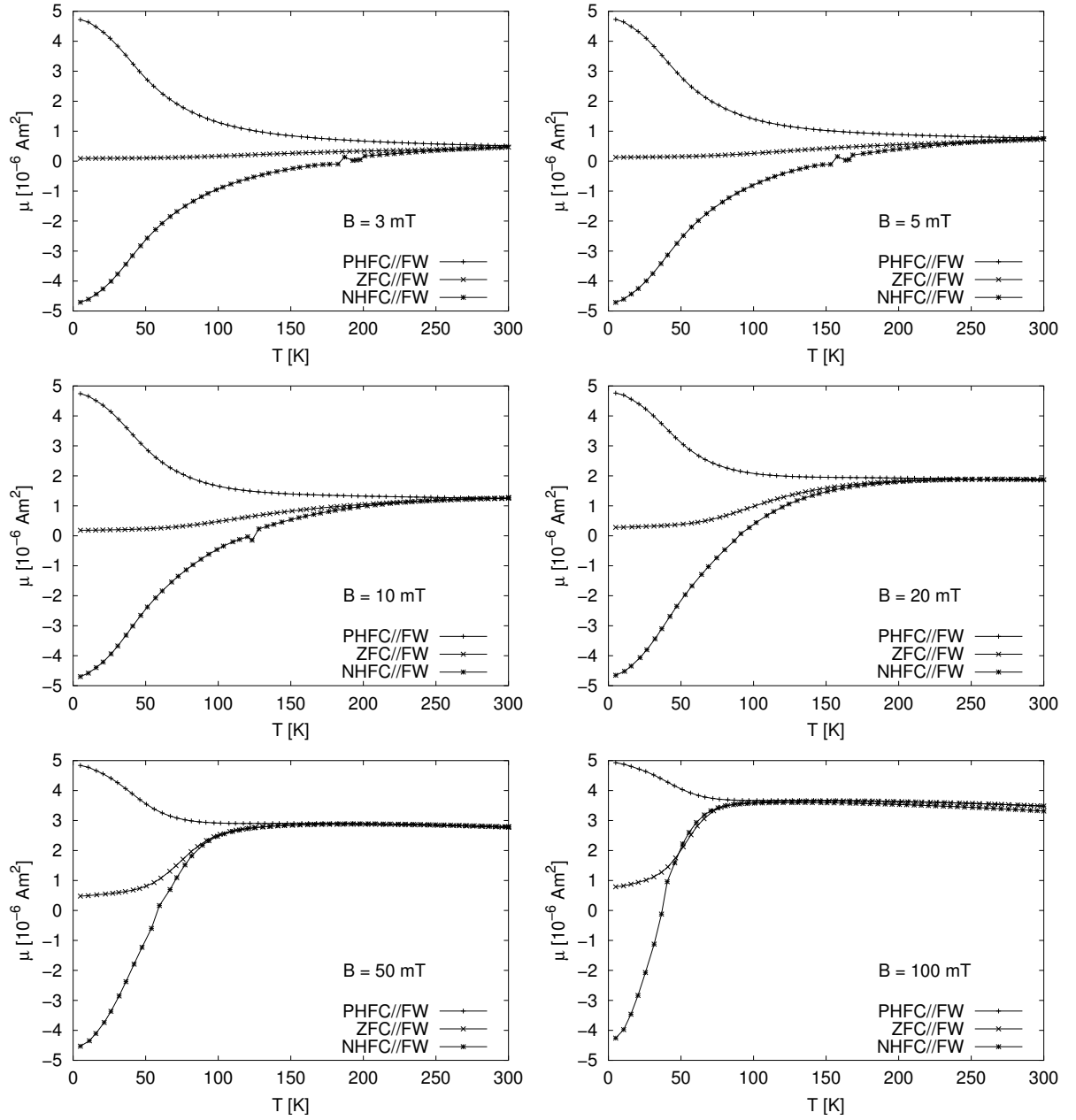


Abbildung 8.32: Zusammenstellung von Messungen $\mu(T)$ an Fe-cluster#3 nach verschiedenen Kühlprozeduren. In jedem Einzelbild ist die Feldstärke für das FW angegeben.

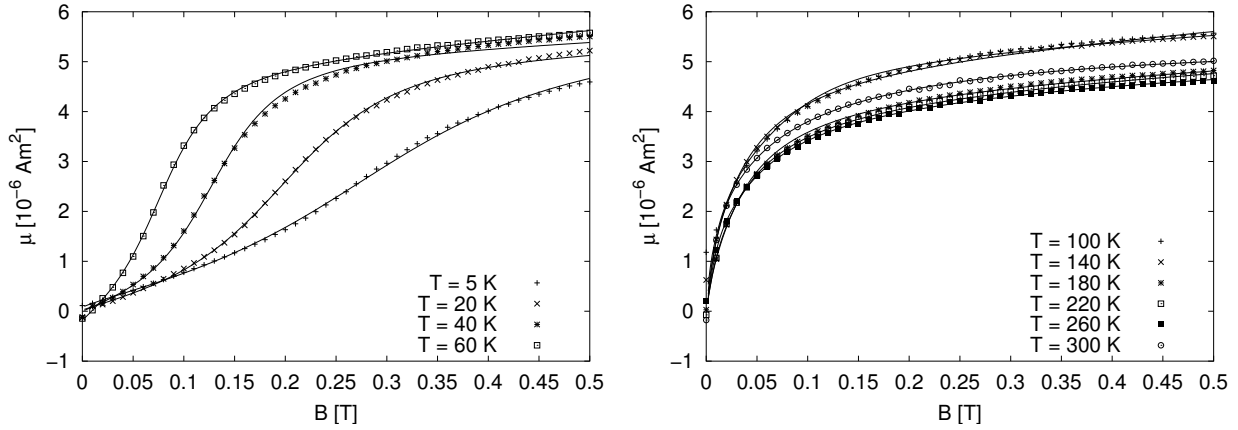


Abbildung 8.33: Fe-cluster#3: Dargestellt sind die Neukurven $\mu(B)$ für verschiedene Temperaturen.

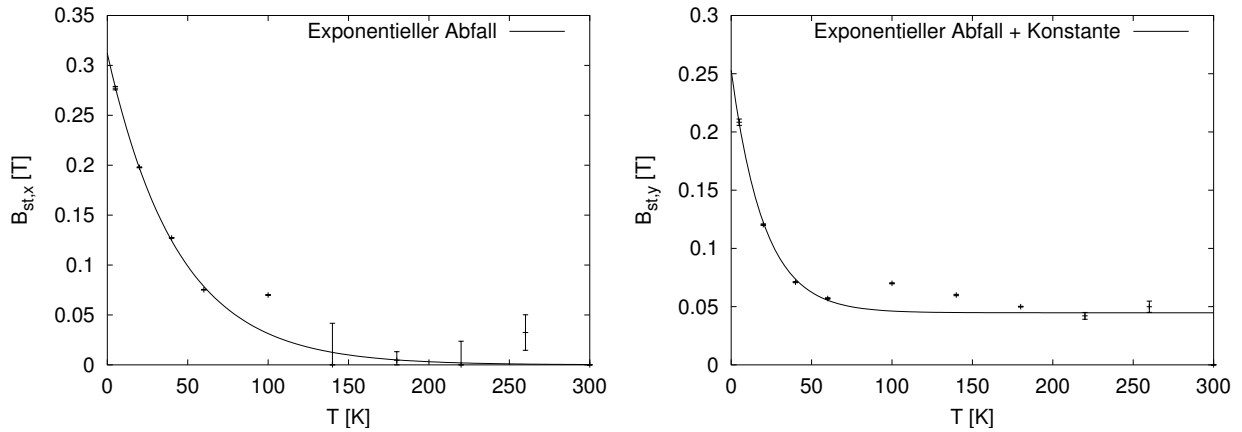


Abbildung 8.34: Fe-cluster#3: Dargestellt sind die Störfelder in x - bzw. y -Richtung. Im Falle des Störfeldes in x -Richtung liegt eine exponentielle Abnahme mit der Temperatur vor, das Feld in y -Richtung scheint dagegen gegen einen konstanten Wert zu laufen.

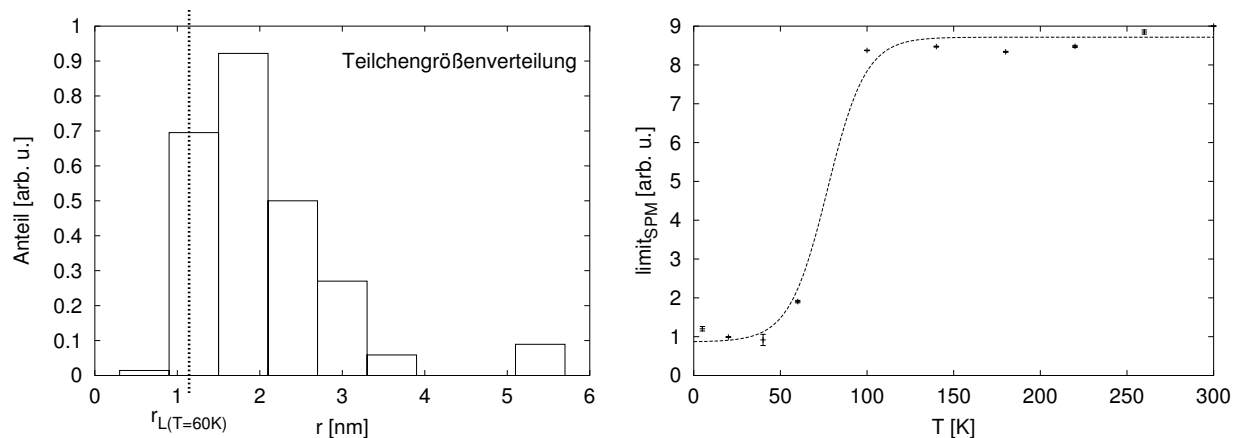


Abbildung 8.35: Fe-cluster#3: Dargestellt ist die ermittelte Teilchengrößenverteilung und der temperaturabhängige Anteil der superparamagnetischen Teilchen $limit$. Als Beispiel ist zusätzlich für den Wert von $T = 60$ K der zugehörige $limit$ bzw. der entsprechende Radius gekennzeichnet.

8.2.2 Fe-cluster#1

Die Teilchen in dieser Probe sind deutlich größer ($d = 13$ nm) als bei der Probe Fe-cluster#3. Ein Vergleich der Tieftemperaturmagnetisierungszustände anhand von $M(T)$ -Messungen bringt die Erkenntnis, dass die Magnetisierungs-Kurven nicht im messbaren Bereich unterhalb von 300 K zusammenlaufen (keine Abbildung). Dies bedeutet auch, dass für diese Probe keine reproduzierbare ZFC//FW-Messserie aufgenommen werden kann, da sich bei 300 K und $B = 0$ kein vollständig und ideal entmagnetisierter Zustand einstellt.

Durch Wechselfeld-Entmagnetisierung kann jedoch zumindest erreicht werden, dass die Probenmagnetisierung nahezu null ist. Ausgehend von diesen AC-entmagnetisierten Probenzuständen wurden bei verschiedenen Temperaturen die Neukurven gemessen. Diese sind in Abb. 8.36 zusammen mit den Fitfunktionen für geblockte Teilchen (ohne zusätzlichen Anteil der Langevin-Funktion, weshalb keine Teilchengrößenverteilung bestimmt werden kann) nach Gleichung 4.15 dargestellt.

Die Messung für $T = 5$ K beginnt nicht bei null wie die übrigen Kurven. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Messsequenz versehentlich falsch programmiert worden ist, so dass beim Abkühlen ein Feld anlag. Deshalb wird diese Kurve bei der Diskussion der Fitparameter teilweise getrennt behandelt. In den einzelnen Abbildungen zu den Fitparametern (Abb. 8.37) sind Trend-

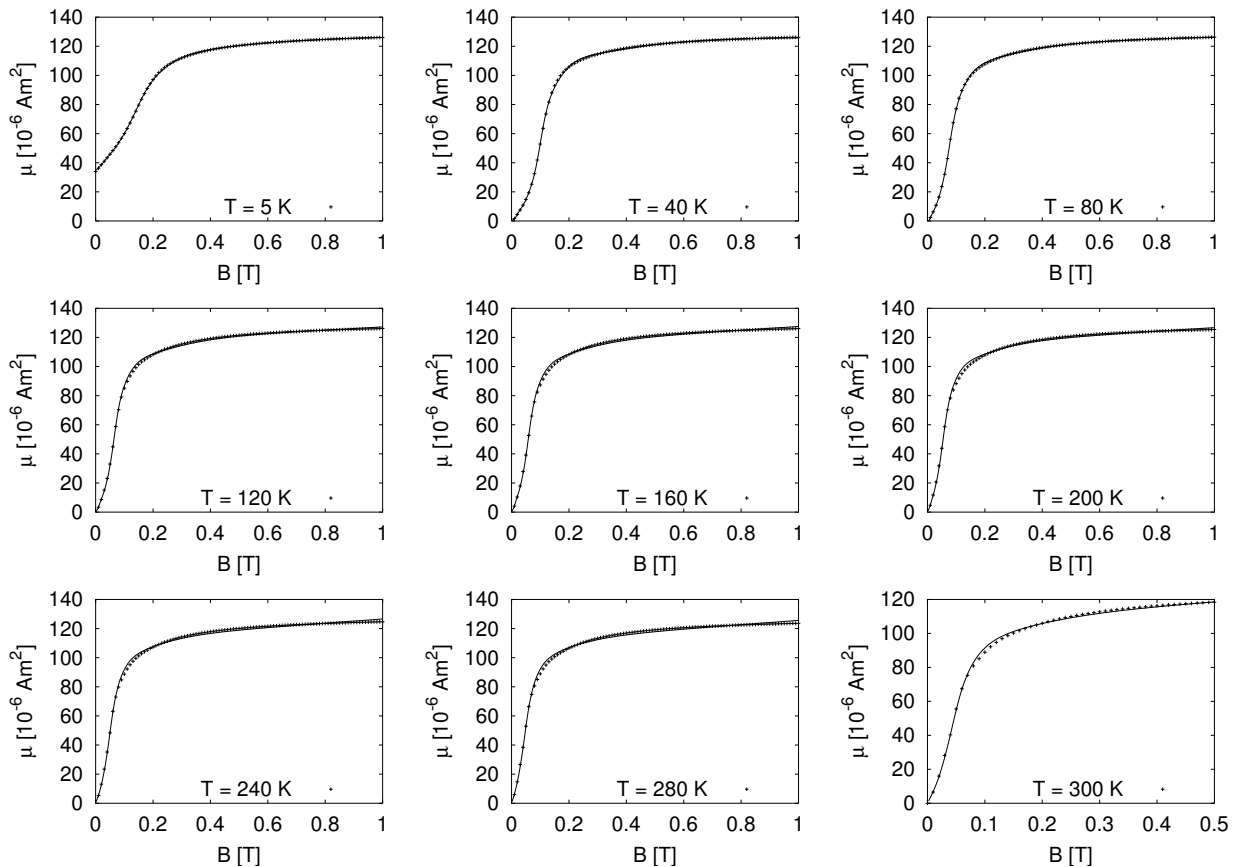


Abbildung 8.36: Probe Fe-cluster#1. Fits an die Neukurven $\mu(B)$ bei verschiedenen Temperaturen zwischen 5 K und 300 K nach Gleichung 4.18.

linien eingezeichnet, um den Gang der Parameter mit der Temperatur deutlich zu machen. Das maximale magnetische Moment der Probe, hier als μ_S bezeichnet, nimmt mit steigender Temperatur ab. Dies ist allgemein so zu erwarten – bei der Curie-Temperatur des Materials würde auch

die Magnetisierung von Einbereichsteilchen verschwinden. Im Gegensatz dazu steigt der Anteil des Untergrundes mit der Temperatur leicht an. Es handelt sich um ein positives Untergrundsignal (also als erste Vermutung ein paramagnetisches Signal) mit einem Einfluss von 5% im Mittel.

Der gefittete Parameter u der den Anteil von Teilchen mit positiver Projektion auf die Messrichtung angibt, ist bei allen Messungen bis auf die „missglückte“ Messung bei 5 K nahe bei 0,5. Dies bedeutet, dass die Proben zu Beginn der Messungen entmagnetisiert waren. Wegen der fehlerhaften Programmierung bei 5 K ist eine deutliche Abweichung mit $u = 0,68$ zu sehen.

Die beiden wichtigsten Parameter bei diesen Fits sind die Störfelder. Die beiden Störfelder zeigen eine exponentielle Abnahme mit der Temperatur und laufen scheinbar gegen einen konstanten Wert. Dies wird durch die beiden Fits suggeriert. Es wird jedoch erwartet, dass die Störfelder für höhere Temperaturen letztlich gegen null laufen würden. Die Begründung für Abweichungen von diesem Verhalten sind bereits oben gegeben worden und gelten auch hier.

Der Parameter für den Untergrund hat im Rahmen der Fehler positive Werte und steigt mit der Temperatur an. Die Größenordnung des Untergrundes passt nicht zu dem vom Probenhalter erwarteten Signal und auch nicht zum Temperaturverlauf. Vielmehr muss eine andere Interpretation gesucht werden. Wird dieses Signal als magnetisches Moment der Hülle der Nano-Teilchen interpretiert, die aus antiferromagnetischem Eisenoxid mit einer Néel-Temperatur von 198 K besteht, kann das Ansteigen als thermisch aktivierte Magnetisierung [51] angesehen werden. Bei circa 200 K gibt es im Untergrundsignal einen Knick, der auch auf ein geändertes magnetisches Verhalten hindeutet und diese Interpretation unterstützt.

Zusammenfassung Fe-cluster#1

Die Neukurven $\mu(B)$ konnten mit dem neuen Modell für das magnetische Moment von geblockten Teilchen erklärt und die temperaturabhängigen Fitparameter konnten interpretiert werden. Selbst für den Fall, in dem von der idealen Messsequenz abgewichen wurde, konnte das Modell verwendet werden.

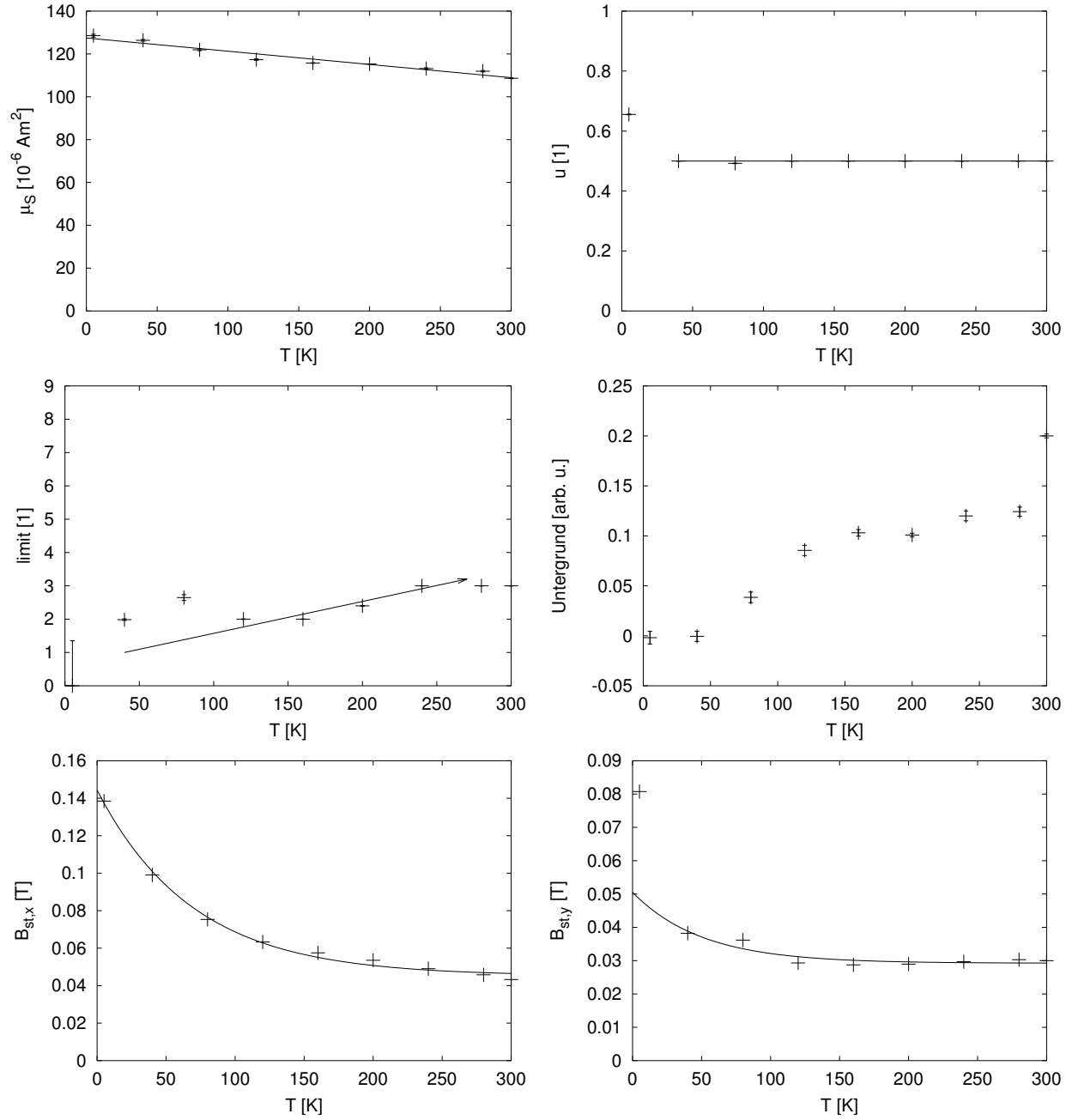


Abbildung 8.37: Ermittelte Fitparameter für die Probe Fe-cluster#1.

Literaturverzeichnis

- [1] I. Abu-Aljarayesh, A. F. Al-Jamel, und M. R. Said. Magnetic entropy change of magnetic fluids. *Physica B*, 321:82–86, 2002. 27
- [2] A. M. Afanas'ev, M. A. Chuev, und J. Hesse. Relaxation Mössbauer spectra under rf magnetic field excitation. *Phys. Rev. B*, 56(9):5489, 1997. 49
- [3] A. Aharoni. The special role of magnetization curling in nanoparticles. *phys. stat. sol. (a)*, 189(2):545–553, 2002. 25
- [4] Amikam Aharoni. Magnetization curling. *phys. stat. sol.*, 16(3):3–42, 1966. 25
- [5] Amikam Aharoni. Micromagnetics: past, present and future. *Physica B*, 306:1–9, 2001. 25
- [6] Heiko Ahlers. Persönliche Kommunikation, 2002. 9
- [7] P. G. Akishin und I. A. Gaganov. The macroscopic demagnetizing effects in cylindrical and rectangular box samples. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 110:175–180, 1992. 29
- [8] J. M. Barandiaran, M. Vazquez, A. Hernando, J. Gonzalez, und G. Rivero. Distribution of the magnetic anisotropy in amorphous alloys ribbons. *IEEE Transactions on Magnetics*, 25(5):3330–3332, 1989. 37, 38
- [9] C. P. Bean und J. D. Livingston. Superparamagnetism. *Journal of Applied Physics*, 30(4):120S, 1959. 17
- [10] D. V. Berkov. On the concept of the magnetic viscosity: analytical expression for the time dependent magnetization. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 111:327–329, 1992. 49
- [11] D. V. Berkov, P. Gönert, N. Buske, C. Gansau, J. Mueller, M. Giersig, W. Neumann, und D. Su. New method for the determination of the particle magnetic moment distribution in a ferrofluid. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 33:331–337, 2000. 11
- [12] Isabelle M. L. Billas, A. Chatelain, und Walt A. de Heer. Magnetism of Fe, Co and Ni clusters in molecular beams. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 168:64–84, 1997. 80
- [13] E. Blums, A. Cebers, und M. M. Maiorov. *Magnetic Fluids*. ISBN 3-11-014390-9. de Gruyter, 1997. 15, 41, 144
- [14] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol, und H. Mühlig. *Taschenbuch der Mathematik*. ISBN 3-8171-2004-4. Verlag Harri Deutsch, 1999. 55

- [15] W. Buckel und R. Kleiner. *Supraleitung – Grundlagen und Anwendungen*. ISBN 3-527-40348-5. Wiley-VCH, 2003. 65
- [16] K. Butter, P. H. Bomans, P. M. Frederik, G. J. Vroege, und A. P. Philipse. Direct observation of dipolar chains in ferrofluids in zero field using cryogenic electron microscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15:S1451–S1470, 2003. 32
- [17] O. Cador, F. Grasset, H. Haneda, und J. Etourneau. Memory effect and super-spin-glass ordering in an aggregated nanoparticle sample. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 268:232–236, 2004. 28
- [18] R. W. Chantrell, J. D. Hannay, W. Wongsam, T. Schrefl, und H.-J. Richter. Computational approaches to thermally activated fast relaxation. *IEEE Transactions on Magnetics*, 34(4):1839–1844, 1998. 27
- [19] R. W. Chantrell, N. Walmsey, J. Gore, und M. Maylin. Calculations of the susceptibility of interacting superparamagnetic particles. *Phys. Rev. B*, 63:24410/1–14, 2000. 27
- [20] Roy W. Chantrell, M. El-Hilo, und Keven O’Grady. Spin-glass behavior in a fine particle system. *IEEE Transactions on Magnetics*, 27(4):3570–3578, 1991. 28
- [21] QUANTUM DESIGN. Subtracting the Sample Holder Background from Diluted Samples, Service Note 1014-213. 69
- [22] J. L. Dormann, L. Bessais, und D. Fiorani. A dynamic study of small interacting particles: superparamagnetic model and spin-glass laws. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 21:2015–2034, 1988. 28
- [23] D. Eberbeck. Glasartiges magnetisches Verhalten von strukturell unterschiedlichen Ferrofluiden. Dissertation. Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2000. 28
- [24] D. Eberbeck, A. Lange, und M. Hentschel. Identification of aggregates of magnetic nanoparticles in ferrofluids at low concentrations. *Journal of Applied Crystallography*, 36(4):1069–1074, Aug 2003. 27
- [25] F. Ernult, B. Dieny, L. Billard, F. Lancon, und J. R. Regnard. Increase in ferromagnetic/antiferromagnetic exchange bias due to a reduction of the interfacial exchange interaction. *Journal of Applied Physics*, 94(10):6678–6682, 2003. 28
- [26] M. Farle. Ferromagnetic resonance of ultrathin metallic layers. *Rep. Prog. Phys.*, 61:755–826, 1998. 144
- [27] S. Foner. Versatile and sensitive vibrating sample magnetometer. *Rev. Sci. Instrum.*, 30:548–557, 1959. 65
- [28] S. Foner. The vibrating sample magnetometer: Experience of a volunteer. *J. Appl. Phys.*, 79, 1996. 65
- [29] M. F. Hansen, P. E. Jönsson, P. Nordblad, und P. Svedlindh. Critical dynamics of an interacting magnetic nanoparticle system. *J. Phys.: Condens. Matter*, 14:4901–4914, 2002. 28

- [30] M. F. Hansen und S. Mørup. Models for the dynamics of interacting magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 184:262–274, 1998. 51
- [31] O. Henkel. Remanenzverhalten und Wechselwirkungen in hartmagnetischen Teilchenkollektiven. *Phys. Stat. Sol.*, 7:919–929, 1964. 39
- [32] J. Hesse. Magnetometry on systems consisting of nanosized particles. *Journal of Alloys and Compounds*, 326:205–214, 2001. 30
- [33] J. Hesse, H. Bremers, O. Hupe, M. Veith, E. W. Fritscher, und K. Valtchev. Different susceptibilities of nanosized single-domain particles derived from magnetisation measurements. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 212:153–167, 2000. 12, 18, 30, 31, 77, 103
- [34] J. Hesse, S. Pütter, O. Michele, H. Bremers, O. Hupe, H. Hartung, und M. Eichler. Probing magnetism of nanosized single domain particle systems. *phys. stat. sol. (a)*, 189(2):481–494, 2002. 26, 30
- [35] O. Hupe. Untersuchung der magnetischen Wechselwirkungen in nanostrukturierten Systemen: Mössbauer-Effekt und Magnetisierungsmessungen an FeCuNbB-Legierungen. Dissertation. ISBN 3-89873-628-8, Inst. f. Metallphysik, TU Braunschweig, 2002. 39
- [36] F. James. *Minuit - Function Minimization and Error Analysis*, 94.1 edition, 1998. 108
- [37] William Fuller Brown Jr. Micromagnetics: Domain walls. *Journal of Applied Physics*, 30(4):62S–69S, 1959. 35
- [38] William Fuller Brown Jr. *J. Appl. Phys.*, 34:1314, 1963. 35
- [39] William Fuller Brown Jr. Thermal fluctuations of a single-domain particle. *Physical Review*, 130(5):1677–1686, 1963. 27, 35
- [40] S. Kirkpatrick und E. Stoll. A very fast shift-register sequence random number generator. *Journal of Computational Physics*, 40:517–526, 1981. 61
- [41] E. Kneller. *Ferromagnetismus*. Springer-Verlag, 1962. 15, 17, 23, 25, 29, 144
- [42] Yu. A. Koksharov, S. P. Gubin, I. D. Kosubudsky, M. Beltran, Y. Khodorkovsky, und A. M. Tishin. Low temperature electron paramagnetic resonance anomalies in Fe-based nanoparticles. *J. Appl. Phys.*, 88(3):1587–1592, August 2000. 45
- [43] David P. Landau und Kurt Binder. *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. ISBN 0521653665. Cambridge University Press, 2000. 60, 62
- [44] D. Ledue, P. E. Berche, und R. Patte. Magnetisation switching in a ferromagnetic Heisenberg nanoparticle with uniaxial anisotropy: A Monte Carlo investigation. *Physica B*, 348:410–419, 2004. 36
- [45] H. K. Lee, T. C. Schulthess, G. Brown, D. P. Landau, K. D. Sorge, und J. R. Thompson. Magnetic properties of Fe nanocubes with magnetostatic interactions. *Journal of Applied Physics*, 93(10):7047–7049, 2003. 63

- [46] F. Luis, J. Bartolomé, F. Petroff, L. M. García, A. Vaurès, und J. Carrey. Competitive effects of dipolar interactions and a bias magnetic field on the magnetic relaxation times of Co clusters. *Journal of Applied Physics*, 93(10):7032–7034, 2003. 27
- [47] H. Maletta und W. Zinn. *Spin Glasses*, volume 12 of *Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earth*. North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1986. 28
- [48] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. M. Teller, und E. Teller. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *J. Chem. Phys.*, 21:1087, 1953. 60
- [49] O. Michele, J. Hesse, H. Bremers, E. K. Polychroniadis, K. G. Efthimiadis, und H. Ahlers. Magnetization experiments on frozen ferrofluids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(3):427–443, 2004. 20, 30, 77
- [50] D. Mienert. *Magnetisierungsmessungen am Schwer-Fermionen-System $Ce(Ru_{1-x}Fe_x)_2Ge_2$* . Diplomarbeit, Inst. f. Metallphysik, TU Braunschweig, 1998. 65
- [51] Steen Mørup und Cathrine Frandsen. Thermoinduced Magnetization in Nanoparticles of Antiferromagnetic Materials. *Physical Review Letters*, 92(21):217201/1–4, 2004. 114
- [52] Steen Mørup und Elisabeth Tronc. Superparamagnetic relaxation of weakly interacting particles. *Phys. Rev. L*, 72(20):3278–3281, 1994. 27
- [53] C. B. Murray, Shouheng Sun, W. Gaschler, H. Doyle, T. A. Betley, und C. R. Kagan. Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices. *IBM J. RES. & DEV.*, 45(1):47–56, 2001. 12
- [54] L. Néel. *C. R. Acad. Science*, 224:1550, 1947. 26, 35
- [55] J. A. Osborn. Demagnetizing factors of the general ellipsoid. *Phys. Rev.*, 67:351–357, 1945. 29
- [56] G. Parker und W. M. Saslow. Introduction of spin disorder by exchange deffects. *J. Appl. Phys.*, 63(8):3998–4000, 1988. 28
- [57] D. L. Peng, T. Hihara, K. Sumiyama, und H. Morikawa. Structural and magnetic characteristics of monodispersed Fe and oxide-coated Fe cluster assemblies. *J. Appl. Phys.*, 92(6):3075–3083, 2002. 12, 42
- [58] D. L. Peng, K. Sumiyama, T. Hihara, Y. Yamamuro, und T. J. Konno. Magnetic properties of monodispersed Co/CoO clusters. *Phys. Rev. B*, 61(4):3103–3109, 2000. 12
- [59] H. Pfeiffer. Determination of anisotropy field distribution in particle assemblies taking into account thermal fluctuations. *phys. stat. sol. (a)*, 118:295–306, 1990. 37
- [60] William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling, und Brian P. Flannery. *Numerical Recipes in Fortran*. Press Syndicate of the University of Cambridge, 1992. 21, 54
- [61] Sabine Pütter. *Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung und Wechselfeldsuszeptibilität von Systemen aus Stoner-Wohlfarth Teilchen*. Diplomarbeit, Inst. f. Metallphysik und Nukleare Festkörperphysik, TU Braunschweig, April 1996. 49

- [62] H. J. Richter. Ummagnetisierungsprozesse in kleinen ferromagnetischen Teilchen mit einachsiger Anisotropie. Dissertation. ISBN 3-925038-52-3, RWTH Aachen, 1989. 25
- [63] L. J. Schwartzendruber. Properties, constants and units in magnetism. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 145
- [64] R. Skomski. Nanomagnetism. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15:R841–R896, 2003. 15
- [65] J. Samuel Smart. *Effective Field Theory of Magnetism*. W. B. Saunders Company, 1966. 144
- [66] R. L. Stamps. Mechanism of exchange bias: partial wall pinning, and fluctuations. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 242-245:139–145, 2002. 28
- [67] E. C. Stoner und E. P. Wohlfarth. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 240A:599–642, 1948. 35
- [68] E. C. Stoner und E. P. Wohlfarth. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *IEEE Transactions on Magnetics*, 27(4):3475, 1991. 35
- [69] D. Sudfeld, K. Wojczykowski, W. Hachmann, S. Heitmann, K. Kott, T. Hempel, S. Kämmerer, P. Jutzi, A. Hütten, und G. Reiss. Magnetic cobalt nanocrystals organized in patches and chains. *IEEE Transactions on Magnetics*, 28(5):2601–2603, 2002. 11
- [70] S. Tandon, M. Beleggia, Y. Zhu, und M. De Graef. On the computation of the demagnetization tensor for uniformly magnetized particles of arbitrary shape. Part I: Analytical approach. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 271:9–26, 2004. 29
- [71] S. Tandon, M. Beleggia, Y. Zhu, und M. De Graef. On the computation of the demagnetization tensor for uniformly magnetized particles of arbitrary shape. Part II: Numerical approach. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 271:27–38, 2004. 29
- [72] S. Thamm. Untersuchungen an Pigmenten magnetischer Datenträger und Vergleich mit Eigenschaften idealer Stoner-Wohlfarth-Teilchen. Dissertation. ISBN 3-89588-904-0, Inst. f. Metallphysik, TU Braunschweig, 1997. 27, 36, 38, 39, 65, 80
- [73] S. Thamm und J. Hesse. A simple plot indicating interactions between single-domain particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 154:254–262, 1996. 35, 38, 39
- [74] M. Ulrich, J. Garcia-Otero, J. Rivas, und A. Bunde. Slow relaxation in ferromagnetic nanoparticles: Indication of spin-glass behavior. *Phys. Rev. B*, 67:024416/1–4, 2003. 28
- [75] P. Weiss. *J. Phys. Radium*, 4:661, 1907. 21
- [76] T. Weser und K. Stierstadt. Discrete particle size distribution in ferrofluids. *Zeitschrift für Physik B: Condensed Matter*, 59:253–256, 1985. 137
- [77] U. Wiedwald, M. Spasova, E. L. Salabas, M. Ulmeanu, und M. Farle. Ratio of orbital-to-spin magnetic moment in Co core-shell nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 68:064424/1–5, 2003. 92
- [78] Ulf Wiedwald. Persönliche Kommunikation, 2002. 32

- [79] F. Wiekhorst, E. Shevchenko, H. Weller, und J. Kötzler. Anisotropic superparamagnetism of monodispersive cobalt-platinum nanocrystals. *Phys. Rev. B*, 67:224416/1–11, 2003. 21
- [80] Klaus Wojczykowski. Persönliche Kommunikation, 2004. 80
- [81] Yuannan Xie und John A. Blackmann. On the oscillation of the magnetic moment of free transition metal clusters. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15:L615–L622, 2003. 80
- [82] S. Yamamuro, K. Sumiyama, und K. Suzuki. Monodispersed Cr cluster formation by plasma-gas-condensation. *Journal of Applied Physics*, 85(1):483–489, 1999. 13
- [83] X. X. Zhang, R. Zilo, E. C. Kroll, X. Bhigas, und J. Tejada. Magnetic relaxation and quantum tunneling in nanocrystalline particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 140-144:1853–1854, 1995. 80
- [84] R. K. Zheng, G. H. Wen, K. K. Fung, und X. X. Zhang. Giant exchange bias and the vertical shifts of hysteresis loops in γ -Fe₂O₃-coated Fe nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 95(9):5244–5246, 2004. 28

B Weitere Messungen

B.1 Nickel-Proben

Die Teilchengrößenverteilung der Nickel-Proben aus Saarbrücken (AG Prof. Veith) kann als gewichtete Summe aus Langevin-Funktionen unter Zuhilfenahme der Tichonov-Regularisierungsmethode bestimmt werden. Auf der horizontalen Achse sind die magnetischen Momente der Teilchengrößenverteilung angegeben. Genau genommen handelt es sich also im Folgenden um Momentenverteilungen. Die Abb. B.1, B.3 und B.5 zeigen die Ergebnisse.

Bei den Proben Niac400 und Niac500 sind die Maxima der Laborsuszeptibilität wegen der moderaten Teilchengrößen im gemessenen Temperaturbereich. Es konnte die Auswertung mit der erweiterten Langevin-Funktion vorgenommen werden. Die Störfelder und mittleren Teilchengrößen sind in den Abb. B.2 und B.4 angegeben. Die mittleren Teilchenmomente und die Teilchenmomentverteilungen sind im Einklang.

Für die Probe Niac700 war die Auswertung der Laborsuszeptibilitätsmaxima mit den vorhandenen Messungen nicht möglich.

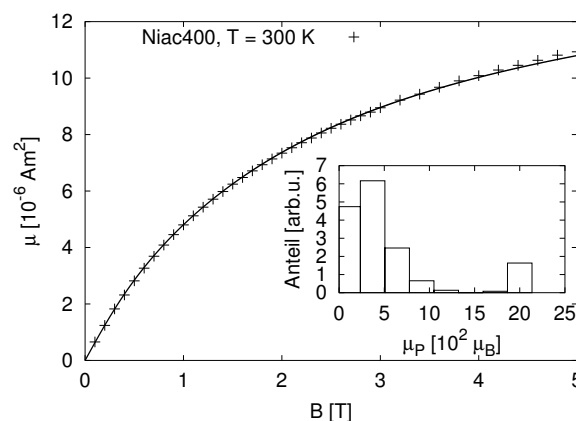


Abbildung B.1: Niac400. Die Raumtemperaturneukurve ist zusammen mit der Teilchengrößenverteilung dargestellt.

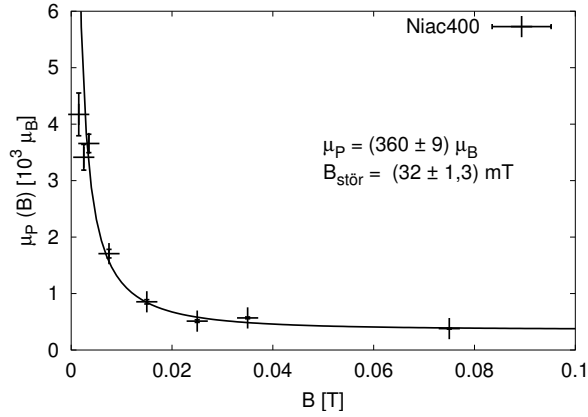


Abbildung B.2: Niac400. Aus den PHFC//FW-Magnetisierungsmessungen wurde die Laborsuszeptibilität bestimmt, deren Maxima benutzt wurden zur Bestimmung des magnetischen Moments der Teilchen. Der Verlauf des magnetischen Moments ist dargestellt zusammen mit einem Fit nach Gl. 3.23. Die erhaltenen Parameter sind angegeben. Der Fit „überschätzt“ das magnetische Moment der Teilchen.

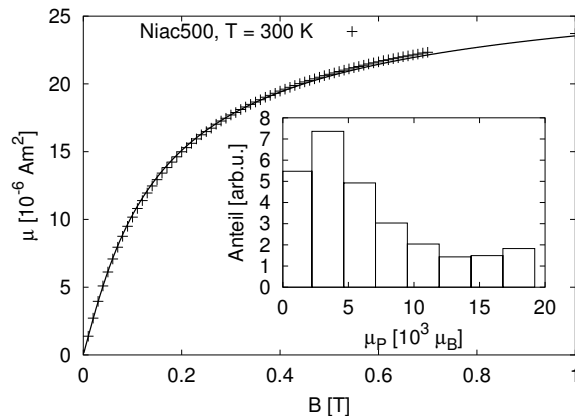


Abbildung B.3: Niac500. Die Raumtemperaturneukurve ist zusammen mit der Teilchengrößenverteilung dargestellt.

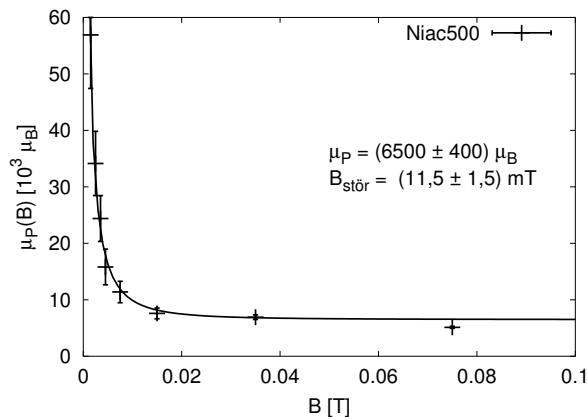


Abbildung B.4: Niac500. Wie bei Abb. B.2 wurde die Auswertung mit der erweiterten Langevin-Funktion vorgenommen. Die Ergebnisse sind angegeben.

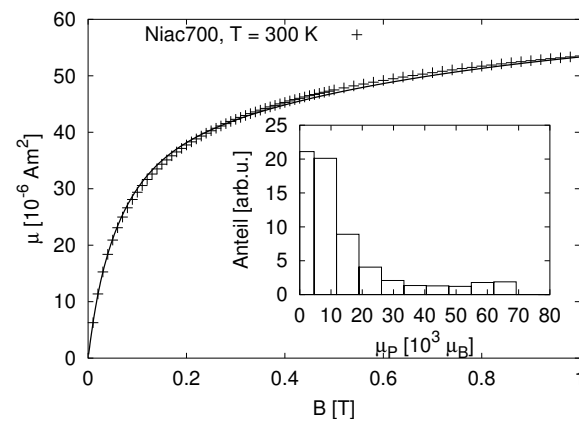


Abbildung B.5: Niac700. Die Raumtemperaturneukurve ist zusammen mit der Teilchengrößenverteilung dargestellt.

B.2 Ferrofluid-Probe B3

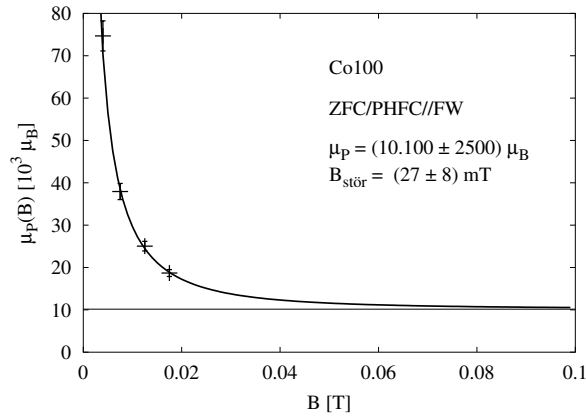


Abbildung B.6: Co100: Mit der erweiterten Langevin-Funktion wurden der Einfluss eines Störfeldes und das mittlere Teilchenmoment bestimmt.

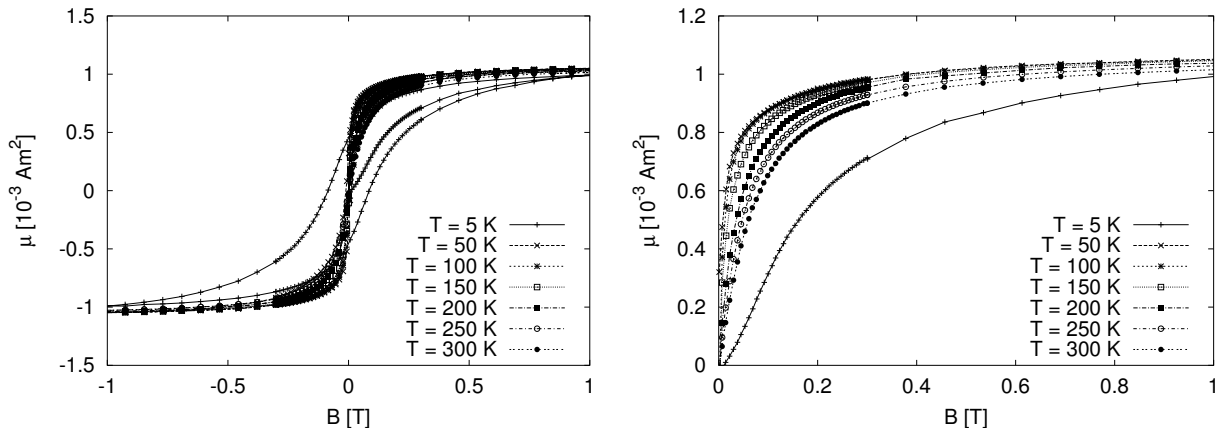


Abbildung B.7: Die Hysteresekurven (links) bzw. die Neukurven (rechts) sind für die Probe Co100 für verschiedene Temperaturen dargestellt. Jeder Messung ging ein ZFC voraus, sodass bei den festen Proben ($T < 150$ K) eine statistische Orientierung der leichten Achsen gegeben ist. Die Neukurve bei 5 K liegt unterhalb der übrigen Kurven. Für einen idealen Superparamagneten würde für eine tiefere Temperatur ein höheres magnetisches Moment erwartet werden. Erklärt werden muss dieses durch den bestimmenden Einfluss der Anisotropie, die ein Anwachsen des magnetischen Momentes behindert. Bei den höheren Temperaturen ist die Anisotropie offensichtlich überwunden.

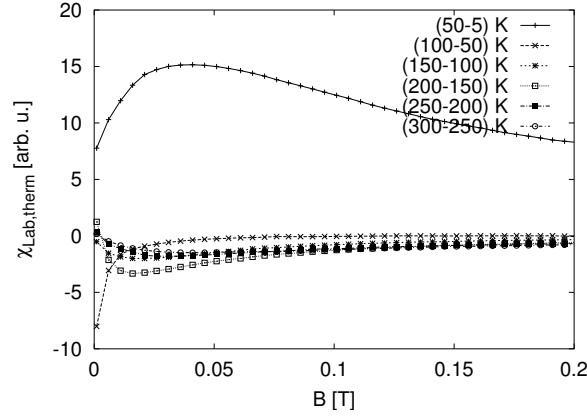


Abbildung B.8: Aus den Messungen (Neukurven) aus Abb. B.7 können die thermischen Laborsuszeptibilitäten bestimmt werden (Gl. 3.19). Bei allen Kurven treten Maxima bzw. Minima auf. Unter der Annahme, dass sich die Teilchen in der Probe superparamagnetisch verhalten, kann das magnetische Moment der Teilchen aus der Lage der Extrema bestimmt werden. Verhalten sich die Teilchen geblockt, kehrt sich das Vorzeichen der thermischen Laborsuszeptibilität um: Für die Differenz zwischen den Messungen bei 5 K und 50 K ergibt sich im Gegensatz zu den übrigen Messungen deshalb ein positiver Wert.

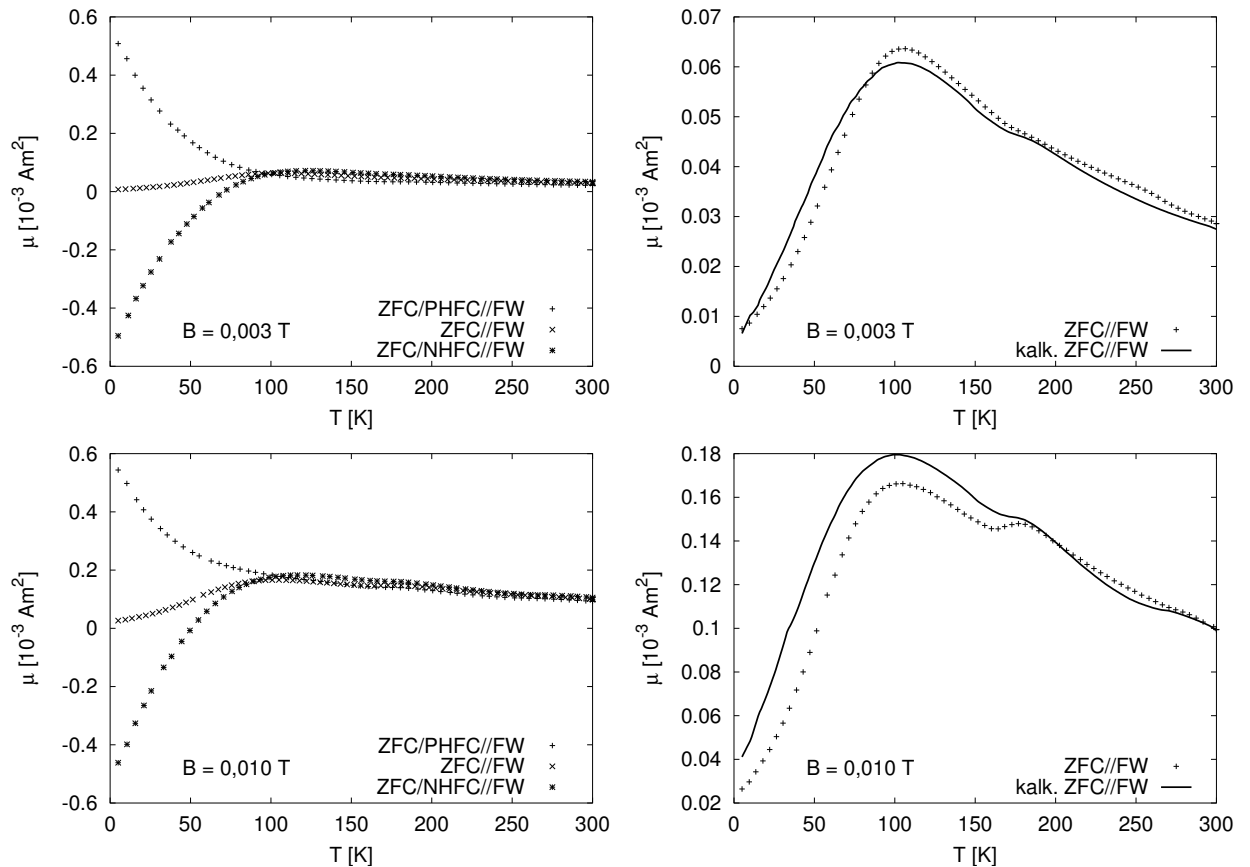


Abbildung B.9: Für die Probe Co100 ist die Abweichung zwischen der Messung ZFC//FW und den aus ZFC/PHFC//FW und ZFC/NHFC//FW errechneten magnetischen Momenten für kleine Felder dargestellt.

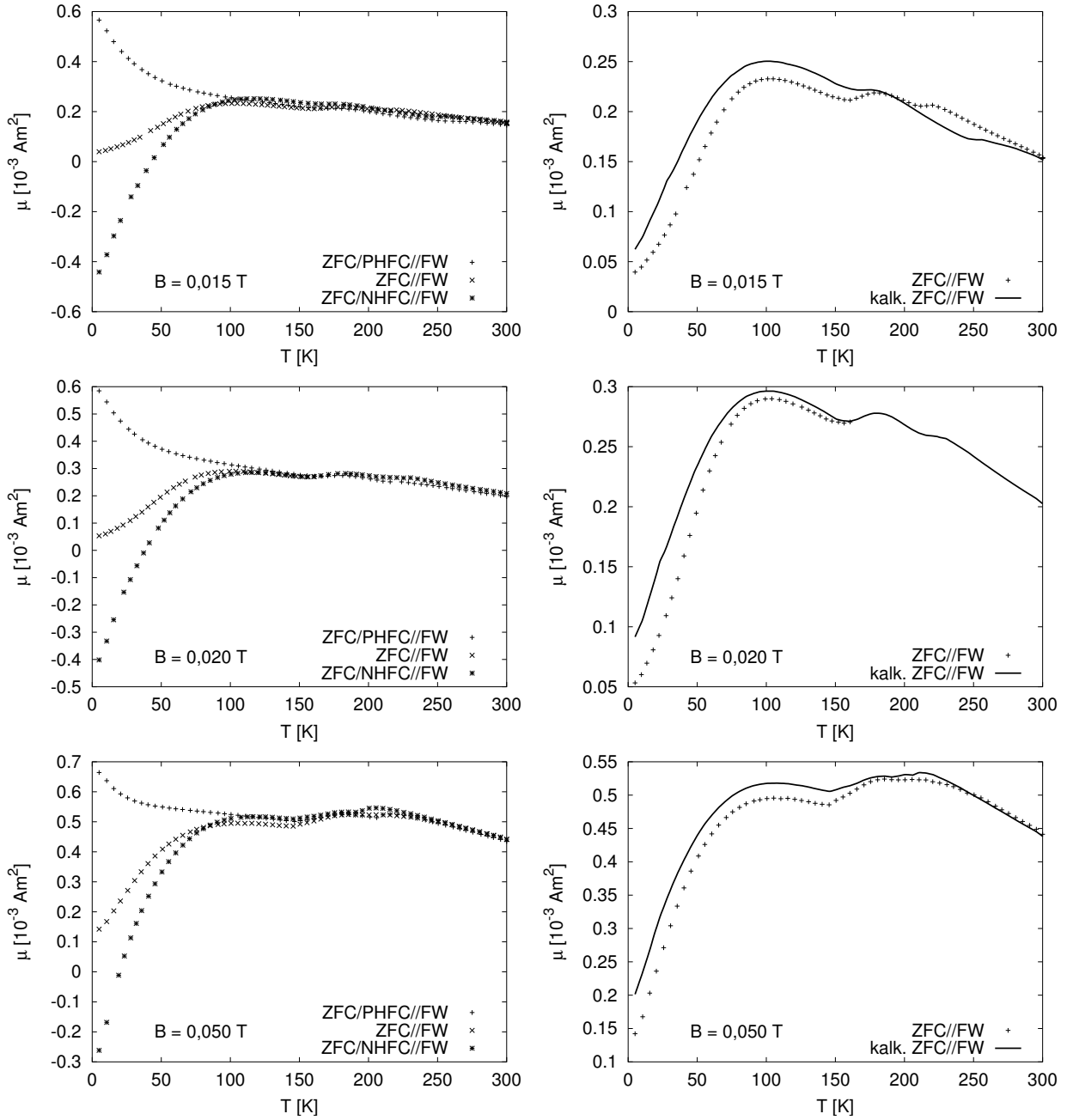


Abbildung B.10: Für die Probe Co100 ist die Abweichung zwischen der Messung ZFC//FW und den aus ZFC/PHFC//FW und ZFC/NHFC//FW errechneten magnetischen Momenten für große Felder dargestellt.

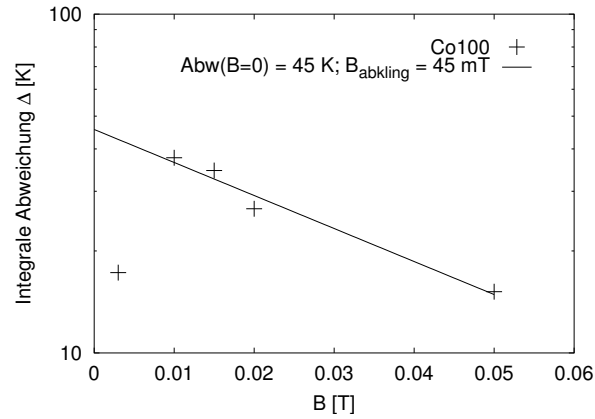


Abbildung B.11: Co100, integrale Abweichung in Abhängigkeit vom externen Feld. Hier wurde über den Betrag der Abweichung integriert, da die Messung und das kalkulierte magnetische Moment sich bei der 3 mT-Messung schneiden. Die integrale Abweichungen wurden nur bis zum Schmelzpunkt bei 150 K berechnet. Für $B = 3$ mT ergibt sich ein zu kleiner Wert im Vergleich zu den übrigen Werten. Dieser Wert wurde bei der Berechnung des Abklingfeldes und der Abweichung für $B = 0$ ausgenommen.

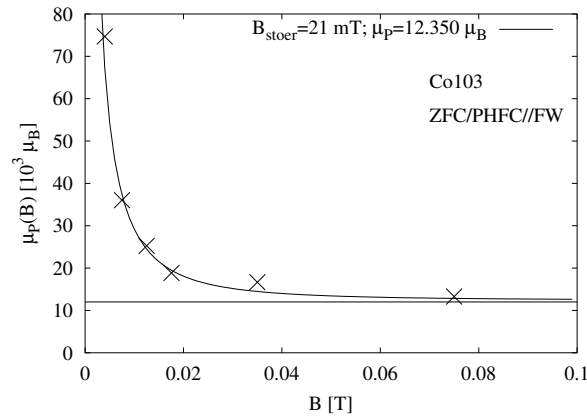


Abbildung B.12: Für die Probe Co103 wurde die Bestimmung des Störfeldes und des mittleren magnetischen Moments der Teilchen aus den ZFC/PHFC//FW-Messungen vorgenommen.

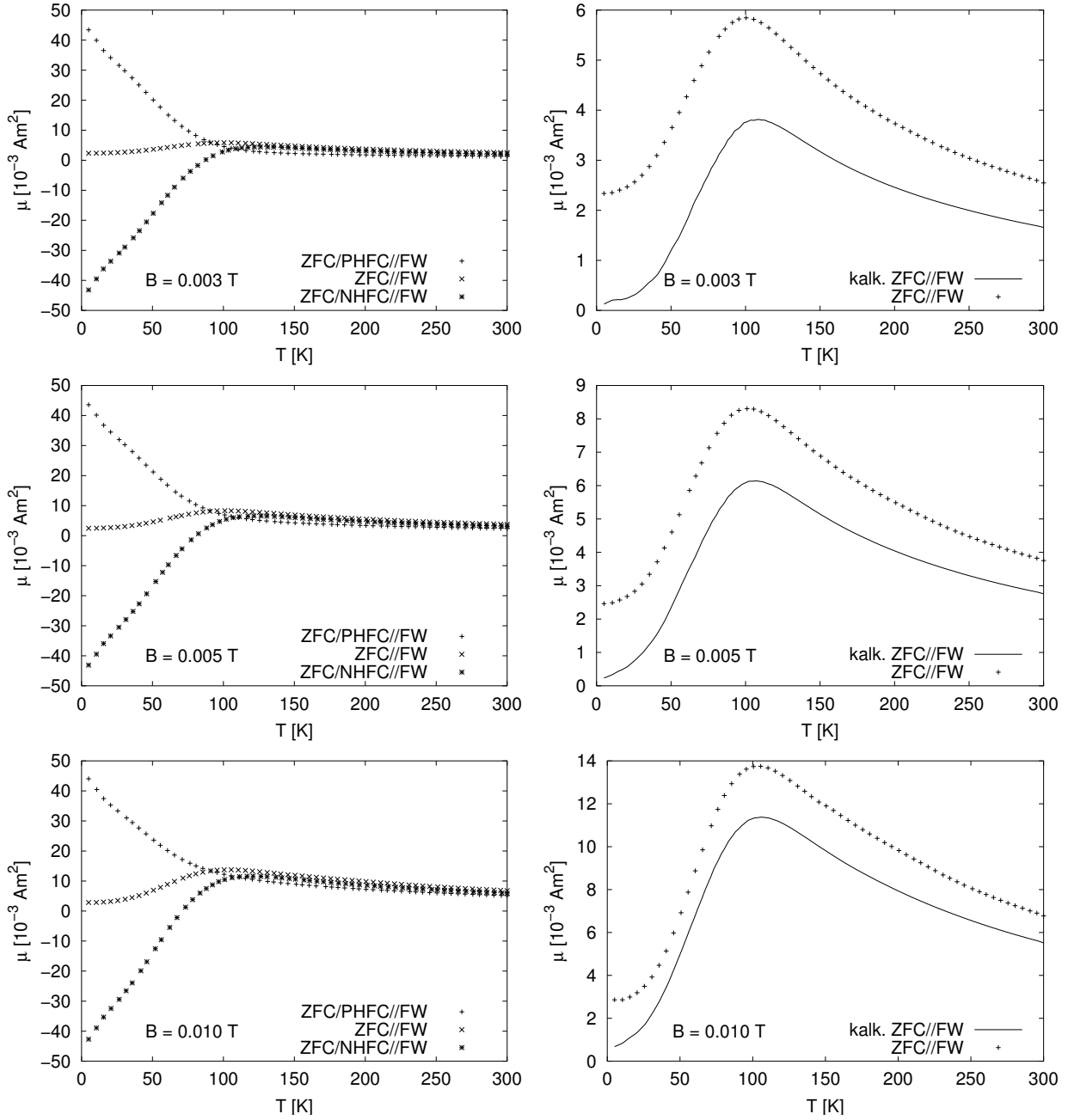


Abbildung B.13: Co103: Abweichung zwischen der ZFC//FW-Messung und der aus ZFC/PHFC//FW- und ZFC/NHFC//FW-Messung gemittelten magnetischen Momente für kleine Felder.

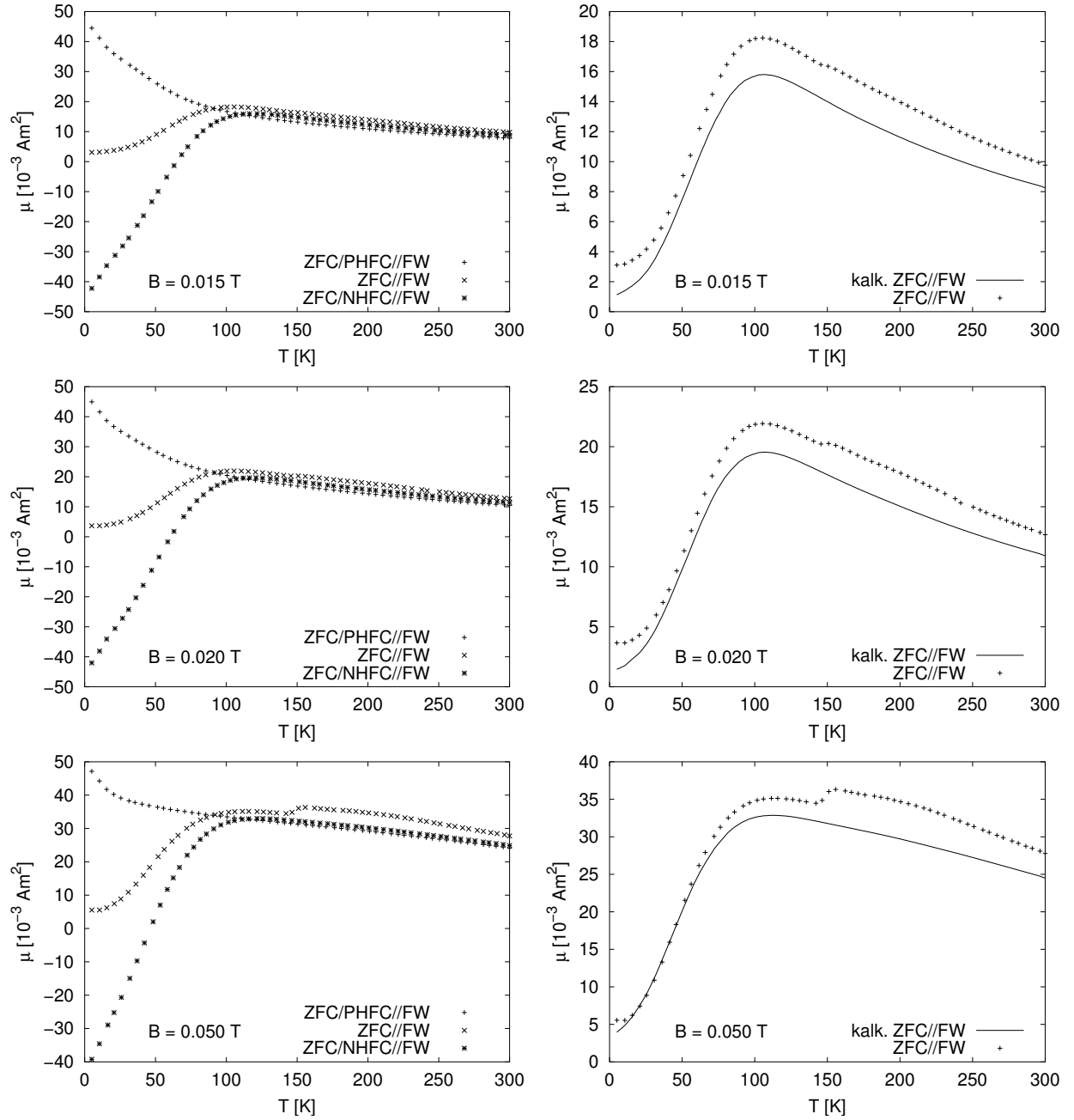


Abbildung B.14: Co103: Abweichung zwischen der ZFC//FW-Messung und der aus ZFC/PHFC//FW- und ZFC/NHFC//FW-Messung gemittelten magnetischen Momente für große Felder.

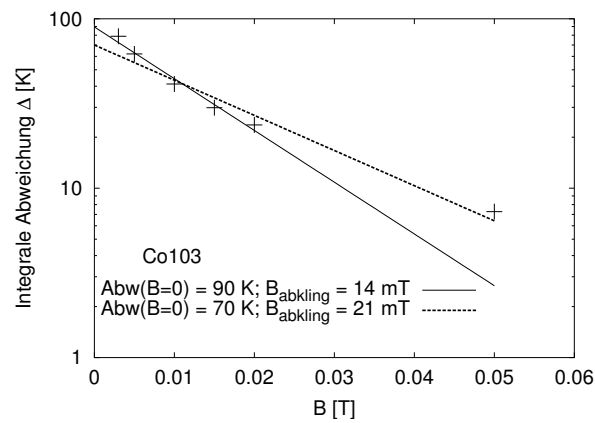


Abbildung B.15: Co103, integrale Abweichung in Abhängigkeit vom externen Feld. Die zwei eingezeichneten Geraden ergeben sich als Fit, wobei bei einem der Fits der Punkt bei 50 mT nicht berücksichtigt wurde. Die Integrale wurde nur bis zum Schmelzpunkt bei 150 K berechnet.

C Simulationen

Um Größenordnungen von physikalischen Effekten, die nicht explizit mit einer einfachen Formel berechenbar sind, abschätzen zu können, wurden einige einfache Vorwärtsrechnungen gemacht.

C.1 Exchange-bias-Effekt

Wie der englische Name schon andeutet, handelt es sich bei diesem Effekt um eine durch Kopplung (Austausch) bewirkte „Vorspannung“. Bei kleinen Teilchen geht es darum, den Effekt der Verschiebung der Hysteresekurve auf der B -Achse erklären zu können, der auftritt, wenn die Probe in großen positiven oder großen negativen Feldern abgekühlt wird.

Bei Teilchen, die aus Kobalt bestehen, tritt typischerweise eine Oxidation der Oberfläche der Teilchen auf. Es entstehen Kobalt-Oxide, die antiferromagnetisch sind. Das Streufeld dieses Antiferromagneten ist im Idealfall gleich null, alle Beiträge im Innern eines Teilchens heben sich auf. Durch Anlegen eines hohen Feldes (in diesem Fall heißt hoch circa 5 T) ist es möglich, die ideale Konfiguration des Antiferromagneten zu beeinflussen und die atomaren magnetischen Momente tendenziell in Feldrichtung zu drehen und so den Erwartungswert des Streufeldes in Mess- und B -Richtung zu erhöhen (s. Abb. C.1).

Prinzipiell wird die Kopplung zwischen Hülle und Kern durch die Austauschkopplung bewirkt. Damit ist jedoch keine einfache Aussage über die makroskopischen Feldstärken möglich. Deshalb wird in der folgende Simulation über Dipolfelder gerechnet. Die Hülle wird simuliert als eine Vielzahl von kleinen Dipolen mit atomarem magnetischem Moment $2,2 \mu_B$ (Eisen). Die Bestimmung der Lage der Dipole in der Hülle erfolgt zufällig. Die Momente werden parallel zum externen Feld bzw. zur Messrichtung ausgerichtet. Die Packungsdichte der Teilchen in der Hülle entspricht der von bcc-Eisen. Am Ort des Kerns werden Messpunkte definiert, an denen das Feld jedes einzelnen Felderzeugers der Hülle berechnet wird. Es wird gemittelt über alle Messpunkte.

Bei vollständiger Ausrichtung der atomaren magnetischen Momente in der Hülle kommt es in einem Teilchen von 3 nm Radius (inklusive 1 nm Oxidhülle) zu gemittelten Feldern in der Größenordnung von 1,2 T am Kernort. Dies ist ein Wert, der im Experiment nicht beobachtet wird. Es treten wesentlich kleinere Felder auf. Werden Winkel zwischen der Ausrichtung der atomaren magnetischen Momente und dem externen Feld bzw. der Messrichtung zugelassen, sinkt der Wert ab. Da sowohl dieser Winkel als auch die Dicke der Oxid-Hülle nicht genau bekannt sind, wird auf weitere Simulationen verzichtet.

Es bleibt festzuhalten, dass es mit dieser einfachen Methode möglich ist, die Größenordnung des exchange-bias-Effektes abzuschätzen.

C.2 Dipolfeld-Abschätzung von benachbarten kleinen Teilchen

Eine ähnliche Abschätzung wurde für zwei nebeneinanderliegende Teilchen gemacht. Die Struktur der Proben Fe-cluster#1 bis Fe-cluster#4 legt es nahe, eine solche Abschätzung vorzunehmen und auch für Ferrofluide ist es interessant, die Größenordnung der Dipolfelder zu kennen. In diesen Proben werden durch Plasma-Gas-Kondensation Teilchen auf Mylar-Folien abgeschieden. Dabei werden die Teilchen nicht wie im Fall von Ferrofluiden durch zusätzliche organische Hüllen auf einem Mindestabstand gehalten, sondern liegen direkt nebeneinander.

Im Fall großer Abstände kann die Dipolnäherung für jedes Teilchen angenommen werden. Die Abweichungen für kleine Abstände werden im Folgenden aufgezeigt. Es werden zwei Partikel, deren Mittelpunkte auf der x -Achse eines Koordinatensystems liegen, betrachtet. In dem einen Partikel werden Atome wie im oben beschriebenen Fall angeordnet und erzeugen am Ort des zweiten Partikels an Messpunkten ein magnetisches Feld, das ermittelt wird. Die Anordnung und die Ergebnisse werden in den Abbildungen C.2 und C.3 deutlich. Beim Berühren der Teilchen wird die Austauschkopplung wichtig, die hier jedoch unberücksichtigt bleibt. Diese bewirkt tendenziell eine kollineare Ausrichtung der Spins benachbarter Teilchen.

In Abb. C.2 ist die Anordnung der Felderzeuger und Feldfühler dargestellt. Der Abstand der Kugeln wird variiert. Die gemittelten Dipolfelder sind in Abb. C.3 in Abhängigkeit vom Abstand der Teilchen dargestellt. Da es sich um eine doppelt-logarithmische Darstellung handelt, erscheint das Potenzgesetz, das für ideale Punktdipole gilt, als Gerade. Die Abweichung der Kugeldipol-Rechnung wird für höhere Abstände kleiner und verschwindet bei 12 nm Abstand fast vollständig.

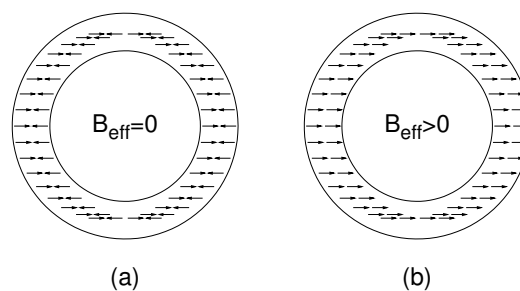


Abbildung C.1: Zur Verdeutlichung des exchange-bias-Effektes bei kleinen Teilchen: (a) Die antiferromagnetische Hülle produziert am Ort des Kerns des Teilchens nahezu keine Störung; (b) durch ein hohes Magnetfeld kann die antiferromagnetische Ordnung zerstört werden, sodass am Ort des Teilchenkerns ein resultierendes Feld herrscht, dieser Zustand kann zu tiefen Temperaturen hin eingefroren werden. Eine vollständige Ausrichtung der Momente – wie sie angedeutet ist – mit dem externen Feld ist mit den experimentell zugänglichen Feldern allerdings nicht möglich.

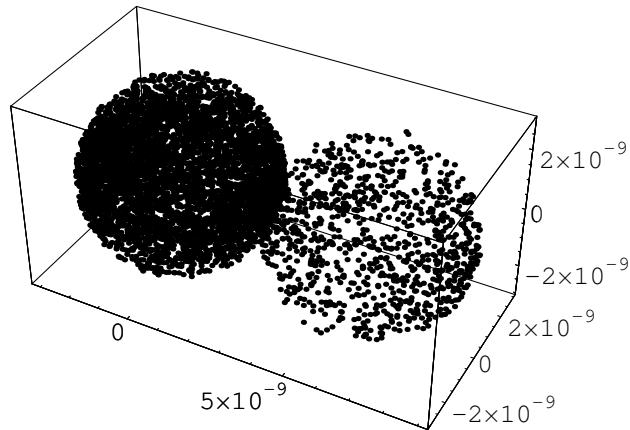


Abbildung C.2: Anordnung der Partikel zur Bestimmung der Abweichungen vom idealen Dipolverhalten bei kleiner werdenden Abständen. Die Partikel sind 6 nm im Durchmesser, tangieren sich also bei einem Abstand Kern-Kern von 6 nm.

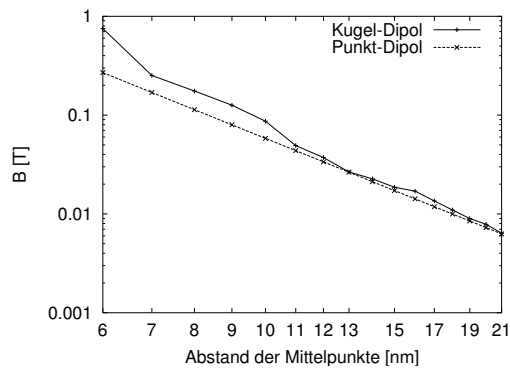


Abbildung C.3: Der minimale Abstand von 6 nm wurde ebenfalls realisiert ($r = 3$ nm). für Werte darüber wird die Abweichung zur Punktdipolnäherung kleiner, bis bei circa 12 nm die Punktdipolnäherung mit der Kugel-Rechnung übereinstimmt.

D Verwendete Fitprozeduren: Die Tichonov-Regularisierungs-Methode

Die Tichonov-Regularisierungsmethode wurde von Weser und Stierstadt zum ersten Mal auf Systeme von Nano-Teilchen angewandt [76]. Es geht darum, die Teilchengrößenverteilung in einem Ferrofluid durch eine Summe von Langevin-Funktionen zu bestimmen.

Im Falle superparamagnetischer Teilchen ist die Beschreibung einer Magnetisierungskurve einfach. Wenn die Teilchen weder Anisotropie besitzen noch wechselwirken, kann die Magnetisierung eines Ensembles gleich großer Teilchen mittels einer Langevin-Funktion beschrieben werden:

$$M(B, T, \mu_P)/M_S = L(\mu_P \cdot B/(k_B \cdot T)). \quad (D.1)$$

Hierbei ist μ_P das magnetische Moment der Teilchen, M_S die Sättigungsmagnetisierung des Systems, B das externe Magnetfeld und T die Temperatur. Die Langevin-Funktion $L(x)$ ist definiert als

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}. \quad (D.2)$$

In der Praxis sind die Parameter Wechselwirkung und Anisotropie am ehesten bei hohen Temperaturen zu vernachlässigen. Deshalb bietet sich diese Untersuchungsmethode insbesondere für Messungen $M(B, T = 300 \text{ K})$ an.

Da auf Grund des Herstellungsprozesses der untersuchten Teilchen immer eine Teilchengrößenverteilung vorliegt, liegt es nahe, die Magnetisierungskurve durch eine Summe von Langevin-Funktionen mit verschiedenen Teilchengrößen als Argument zu beschreiben:

$$M(B, T)/M_S = \sum_{n=1}^k f_n \cdot L\left(\frac{\mu_n \cdot B}{k_B \cdot T}\right), \quad (D.3)$$

Hierbei ist k die Anzahl der verschiedenen Teilchengrößen, μ_n das magnetische Moment der n -ten Teilchensorte und f_n der dazugehörige magnetische Anteil.

Als Fehler beim Fitten wird definiert:

$$\sigma : = \sum_{i=1}^{dp} \frac{(M(B_i, T) - M_i(B_i, T))^2}{e_i^2} \quad (D.4)$$

$$= \sum_{i=1}^{dp} \frac{\left(M_S \sum_{n=1}^k f_n L\left(\frac{\mu_n B_i}{k_B T}\right) - M_i(B_i, T) \right)^2}{e_i^2}. \quad (D.5)$$

Hierbei ist dp die Anzahl der Datenpunkte im zu fittenden Datensatz und $M_i(B_i, T)$ der gemessene Magnetisierungswert für das Feld B_i und e_i der Fehler des i -ten Messpunktes. Der Fehler σ muss minimiert werden. Dazu werden die Ableitungen des Fehlers σ nach den einzelnen Anteilen f_n

hinzugezogen. Die Ableitungen werden zu null gesetzt und das entstehende Gleichungssystem wird nach den f_n aufgelöst. Die k zu null zu setzenden Ableitungen lauten ($m = 1 \dots k$):

$$\frac{\partial \sigma}{\partial f_m} = \sum_{i=1}^{dp} 2 \left(M_S \sum_{n=1}^k f_n L \left(\frac{\mu_n B_i}{k_B T} \right) - M_i(B_i, T) \right) M_S L \left(\frac{\mu_m B_i}{k_B T} \right) / e_i^2 \quad (D.6)$$

$$\Leftrightarrow 0 = \sum_{i=1}^{dp} \left(M_S \sum_{n=1}^k f_n L \left(\frac{\mu_n B_i}{k_B T} \right) - M_i(B_i, T) \right) L \left(\frac{\mu_m B_i}{k_B T} \right) / e_i^2. \quad (D.7)$$

Die Lösung dieses linearen Gleichungssystems ist für nahezu beliebig viele frei wählbare Teilchengrößen und Messpunkte innerhalb kurzer Zeit mit dem Computer möglich (Mathematica-Notebook) und liefert typischerweise physikalisch unsinnige Teilchengrößenverteilungen (siehe Abb. D.1).

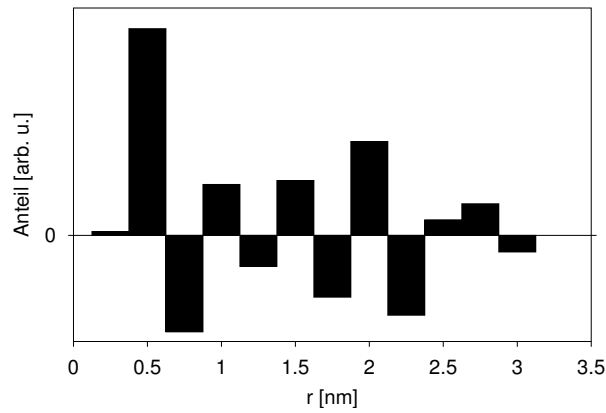


Abbildung D.1: Dargestellt ist die berechnete Teilchengrößenverteilung für das Ferrofluid NC75-ODCB. Der Regularisierungsparameter γ wurde hier zu null gesetzt um absichtlich ein „chaotisches Verhalten“ hervorzurufen.

Der Fit an die Datenpunkte wird dafür aber geradezu unnatürlich perfekt. Abb. D.2 zeigt den Fit und die mit Faktor 100 multiplizierte absolute Abweichung der Datenpunkte vom Fit.

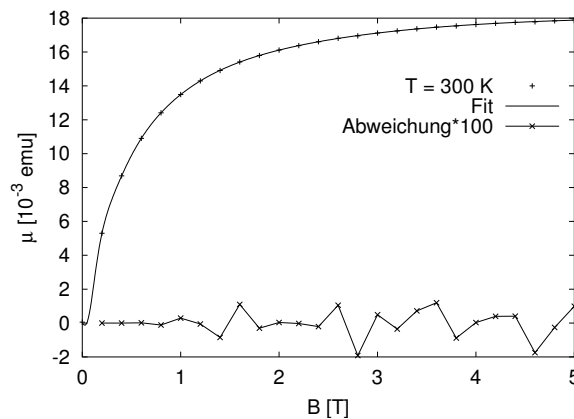


Abbildung D.2: Dargestellt ist die Messung $\mu(B, T = 300 \text{ K})$ am Ferrofluid NC75-ODCB und der dazugehörige Fit nach Formel D.10. Der Regularisierungsparameter γ wurde hier zu null gesetzt um absichtlich ein „chaotisches Verhalten“ hervorzurufen.

Die Lösungen sind gekennzeichnet durch große Werte von $\sum_{n=1}^k (f_n)^2$. Deshalb wird zusätzlich zu dem Fehler σ der Term

$$\gamma \cdot \sum_{n=1}^k (f_n)^2 \quad (\text{D.8})$$

hinzugefügt, wobei γ Regularisierungsparameter genannt wird. Der Gesamtfehler ist dann:

$$\sigma' = \sigma + \gamma \cdot \sum_{n=1}^k (f_n)^2 \quad (\text{D.9})$$

Die zu minimierende Fehlerfunktion lautet damit:

$$\sigma' = \sum_{i=1}^{dp} \frac{\left(M_S \sum_{n=1}^k f_n L\left(\frac{\mu_n B_i}{k_B T}\right) - M_i(B_i, T) \right)^2}{e_i^2} + \gamma \cdot \sum_{n=1}^k (f_n)^2. \quad (\text{D.10})$$

Die partiellen Ableitungen nach den Fehlern lauten ($m = 1 \dots k$):

$$\frac{\partial \sigma'}{\partial f_m} = \sum_{i=1}^{dp} 2 \left(M_S \sum_{n=1}^k f_n L\left(\frac{\mu_n B_i}{k_B T}\right) - M_i(B_i, T) \right) M_S L\left(\frac{\mu_m B_i}{k_B T}\right) / e_i^2 + 2\gamma f_m. \quad (\text{D.11})$$

Wiederum kann das entstehende lineare Gleichungssystem analytisch gelöst werden, um die Teilchengrößenverteilung zu erhalten. Für $\gamma = 0$ ergibt sich die alte Form der Teilchengrößenverteilung, für große γ wird der Fit sehr schlecht. Dazwischen gibt es ein Intervall, in dem es stabile (abhängig z. B. von den angesetzten Fehlern), vernünftige Teilchengrößenverteilungen gibt.

In Abb. D.3 und D.4 ist die Teilchengrößenverteilung und der zugehörige Fit dargestellt. Die Teilchengrößenverteilung ist „glatt“ und die Beschreibung der Daten ist gut. Ein weiterer Vorteil dieser Methode liegt darin, dass weder Startparameter noch eine Form der Teilchengrößenverteilung (z. B. Log-Normal-verteilt) vorgegeben werden müssen. Der Benutzer hat genau einen Parameter γ , an dem Änderungen vorgenommen werden können.

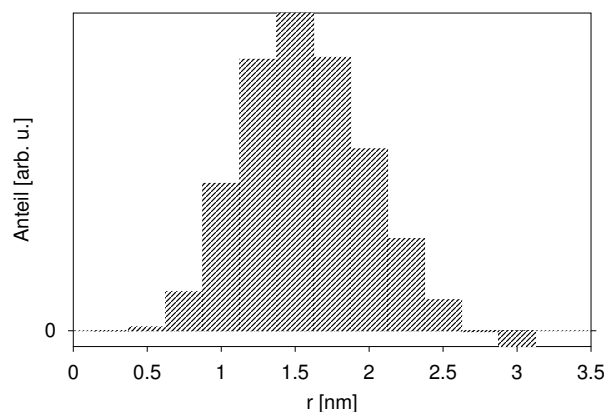


Abbildung D.3: Dargestellt ist die berechnete Teilchengrößenverteilung für das Ferrofluid NC75-ODCB. Der Regularisierungsparameter wurde hier auf einen mittleren Wert gesetzt. Die Teilchenverteilung weist keine Sprünge auf.

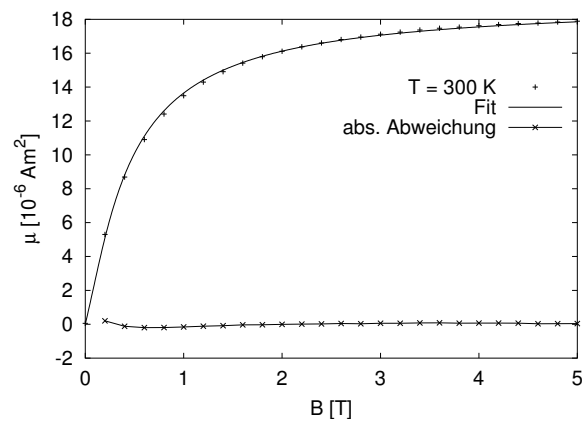


Abbildung D.4: Dargestellt ist die Messung, der Fit nach Gl. D.10 und die absolute Abweichung. Der Regularisierungsparameter wurde hier auf einen mittleren Wert gesetzt.

E Symbole & Daten

E.1 Lateinische Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
\vec{B}	Magnetfeld	T
B_{stoer}	Störfeld	T, Vs/m ²
B_{ext}	Externes Magnetfeld	T
B_S	Switching-field (Umklappfeld)	T
B_D	Felddichte	T/(Am ²)
\vec{e}_{ij}	Einheitsvektor vom i -ten zum j -ten Teilchen	1
e	Betrag der Elektronenladung	C
\mathbb{E}	Energiedichte	J/m ³
e_i	Unsicherheit des i -ten Messpunktes	Am ²
f_n	Teilchengrößenanteil in der Teilchengrößenverteilung	1
F	Fläche	m ²
g_J	Landé-Faktor	1
I_C	Kritischer Strom im Supraleiter	A
I_S	Suprastrom, Abschirmstrom	A
\vec{J}	Gesamtdrehimpuls	Js
K	Anisotropiekonstante	J/m ³
\vec{L}	Bahndrehimpuls	Js
L	Induktivität	H=Vs/A
$limit$	Grenze in der Teilchengrößenverteilung zwischen superpara- ramagnetischen und geblockten Teilchengrößen	1
M_0	Sättigungsmagnetisierung	A/m
\vec{M}	Magnetisierung	A/m
M_S	maximale Magnetisierung	A/m
m_e	Elektronenmasse	kg
N, N_a, N_b	Entmagnetisierende Faktoren	1
$n(r_i)$	Anzahl von Teilchen in Teilchenklasse i	1
P	Teilchengrößenanzahl	1
p_{13}^1	Übergangswahrscheinlichkeit Minimum 1 nach Minimum 3 über das Maximum E_2	1
p_{13}^2	Übergangswahrscheinlichkeit Minimum 1 nach Minimum 3 über das Maximum E_4	1
p_{31}^1	Übergangswahrscheinlichkeit Minimum 3 nach Minimum 1 über das Maximum E_2	1

Symbol	Bedeutung	Einheit
p_{31}^2	Übergangswahrscheinlichkeit Minimum 3 nach Minimum 1 über das Maximum E_4	1
Q_1	Konstanter Untergrund beim SQUID	V
Q_2	Linearer Untergrund beim SQUID	V/m
Q_3	Amplitude der Response-Kurve beim SQUID	V/m ³
Q_4	Probenverschiebung beim SQUID	m
r	Radius	m
Δr_{ij}	Abstand des i -ten vom j -ten Teilchen	m
rnd	Zufallszahl	1
\vec{S}	Spindrehimpuls	Js
T	Temperatur	K
T_B	Blocking-Temperatur	K
t	Zeit	s
Δt	Zeitschritt bei der numerischen Lösung einer Differentialgleichung	s
T_C	Curie-Temperatur	K
u	Relative Besetzungszahl beim Vektormodell	1
V_P	Volumen eines Partikels	m ³
w_0^1	Relative Besetzungszahl des Minimums 1 im Gleichgewicht	1
w_0^3	Relative Besetzungszahl des Minimums 3 im Gleichgewicht	1
\widetilde{w}_0	Normierte Besetzungszahl im Gleichgewicht	1
\widetilde{w}	Normierte Besetzungszahl im Nichtgleichgewicht	1
w^1	Relative Besetzungszahl des Minimums 1 im Nichtgleichgewicht	1
w^3	Relative Besetzungszahl des Minimums 3 im Nichtgleichgewicht	1

E.2 Griechische Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
α	Faktor bei der Bestimmung der Blocking-Temperatur	1
β	Relaxationsrate	1/s
χ	Suszeptibilität	1
$\widetilde{\Delta}$	Abweichung vom idealen Stoner-Wohlfarth-Verhalten	1
Δ	Integrale Abweichung vom idealen Stoner-Wohlfarth-Verhalten	K
$\Delta\mu$	Magn. Moment im Thamm-Hesse-Plot	J/T, Am ²
ϕ_1, ϕ_2	Lage der Minima (Stoner-Wohlfarth-Modell)	°
Φ	Magnetischer Fluss	Vs
ϕ	Winkel zwischen \vec{M} und \vec{B}_{ext}	°
γ	Regularisierungsparameter bei der Tichonov-Regularisierungsmethode	1
ψ	Winkel zwischen \vec{M} und der leichten Richtung	°
κ	Winkel zwischen B_{res} und B_{ext}	°

Symbol	Bedeutung	Einheit
λ	mean-field-Parameter bei der Zwei-Niveau-Relaxation	T/(Am ²)
μ	Magn. Moment	J/T, Am ²
μ_S	Maximales magn. Moment	J/T, Am ²
μ_{rem}	Remanentes magn. Moment	J/T, Am ²
μ_{GGW}	Magn. Moment im Gleichgewicht	J/T, Am ²
$\mu_{P,j}$	Magnetisches Moment des j -ten Teilchens	J/T
ν_o	Anlauffrequenz	1/s
τ_N	Néelsche Relaxationszeit	s
τ_B	Brownsche Relaxationszeit	s
η	Viskosität	Pa s = Ns/m ²
θ	Winkel zwischen der leichten Achse und $\overrightarrow{B_{\text{ext}}}$	°
σ	Standardabweichung, auch Fehler bei der Tichonov-Regularisierungsmethode	
ζ	Abk. für $B_{\text{stoer}}/B_{\text{ext}}$	1

E.3 Abkürzungen

Tabelle E.1: Häufig verwendete Abkürzungen.

Abkürzung	Bedeutung
arb. u.	arbitrary units: Willkürliche Einheiten
FW	F ield W arming
PHFC	P ositive H igh F ield C ooling
SFD	switching field distribution
SQUID	Squidmagnetometer
TGV	Teilchengrößenverteilung
VSM	Foner-Magnetometer (V ibrating- S ample- M agnetometer)
ZFC	Z ero F ield C ooling

E.4 Daten, Werte & Umrechnungsfaktoren

Tabelle E.2: Literaturdaten für Ferromagnetika, gesammelt aus diversen Standardwerken [13, 26, 41, 65].

Material / Eigenschaft	Fe	Co	Ni
Ordnungszahl	26	27	28
Elektronenkonfiguration	[Ar]3d ⁶ 4s ²	[Ar]3d ⁷ 4s ²	[Ar]3d ⁸ 4s ²
Kristallstruktur	kubisch raumzentriert	hexagonal	kubisch flächenzentriert
Gitterkonstante a [Å]	2,87	2,51	3,5238
Gitterkonstante b [Å]		2,5071	
Gitterkonstante c [Å]		4,0695	
Magnetisches Moment pro Atom [μ_B]	2,2	1,7	0,61
Anisotropiekonstante K_1 [$10^5 \frac{J}{m^3}$]	0,46	4,2	-0,048
Anisotropiekonstante K_2 [$10^5 \frac{J}{m^3}$]		1,5	
Austauschwechselwirkungskonstante [J/m]	$2,5 \cdot 10^{-11}$	$1,3 \cdot 10^{-11}$	$0,86 \cdot 10^{-11}$
Maximaler Durchmesser für Eindomänigkeit [nm]	51	12	14
Curie-Temperatur T_C [K]	1043	1403	627,2
M_0 [A/m]	$1,74 \cdot 10^6$	$1,40 \cdot 10^6$	$0,51 \cdot 10^6$
Relative Atommasse [u]	55,85	58,93	58,71

Tabelle E.3: Häufig verwendete Naturkonstanten [63].

Abkürzung	Wert	Einheit	Bedeutung
μ_B	$9,2740154 \cdot 10^{-24}$	J/T	Bohr'sches Magneton
μ_0	$4\pi \cdot 10^{-7}$	Vs/(Am)	Magnetische Feldkonstante
k_B	$1,38062 \cdot 10^{-23}$	J/K	Boltzmann-Konstante
m_e	$9,109534 \cdot 10^{-31}$	kg	Ruhemasse des Elektrons
$\Phi_0 (= h/2e)$	$2,067835 \cdot 10^{-15}$	Wb (=Vs)	Magnetisches Flussquantum

Auf Grund der Tatsache, dass in Arbeiten zum Magnetismus sowohl die Verwendung des Gauß- als auch des SI-Einheitensystems üblich ist, sind die gebräuchlichen Größen in der Tabelle E.4 aufgelistet. Aus den unterschiedlichen Definitionen für B ergeben sich die wesentlichen Beiträge zu den Umrechnungsfaktoren.

Tabelle E.4: Magnetische Größen im Gauß- und SI-Einheitensystem. Der Faktor beschreibt die Umrechnung der Größen vom Gauß- in das SI-Einheitensystem (z.B. $1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$) [63].

magnetische Größe	Formelzeichen	Gauß-system	Umrechnungsfaktor	SI-system
Flussdichte, Feld	B	G	10^{-4}	T
Feldstärke	H	Oe	$10^3/4\pi$	A/m
Magnetisierung	M	G oder Oe	10^3	A/m
Magnetisierung (Volumen-)Suszeptibilität (M/H)	$4\pi M$	G	10^{-4}	T
Massen-Suszeptibilität	$\chi(\chi_\nu)$	emu/(cm ³ Oe)	4π	dimensionslos
Magnetisches Moment	χ_g	emu/(g Oe)	$4\pi \cdot 10^{-3}$	m ³ /kg
Spezifische Magnetisierung	μ	erg/G (=emu)	10^{-3}	J/T (=Am ²)
Entmagnetisierungsfaktor	$M_g(\sigma)$	emu/g	$4\pi \cdot 10^{-7}$	T m ³ /kg
Fluss	N	dimensionslos	$1/(4\pi)$	dimensionslos
Anisotropie-Konstante	Φ	Maxwell	10^{-8}	Wb=Vs
	K	erg/cm ³	10^{-1}	J/m ³
		$B = H + 4\pi M$		$B = \mu_0(H + M)$

F Zeichnungen

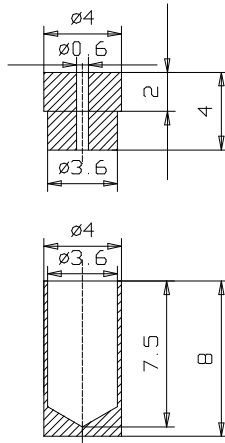


Abbildung F.1: Skizze eines Probenhalters aus PVC. Er kann sowohl für pulverförmige als auch fluide Proben verwendet werden. Er wurde für toluolhaltige Lösungsmittel in ähnlicher Form auch aus Teflon gefertigt.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung von Nano-Partikeln in einem Ferrofluid	10
2.2	Plasma-gas condensation type cluster beam deposition apparatus	13
3.1	Skizze zum einfachen Störfeld	20
3.2	Spontane Magnetisierung von Ni, Fe und Co	23
3.3	Energiekurve eines Eindomänenteilchens mit multiaxialer Anisotropie	25
3.4	Ummagnetisierungsprozesse in kleinen Teilchen	25
3.5	Exchange-bias-Effekt an NC75-ODCB	29
3.6	Modellvorstellung für Tieftemperaturmagnetisierungszustände.	33
4.1	Stoner-Wohlfarth-Teilchen und Energieverlauf im externen Feld	36
4.2	Abhängigkeit des Schaltfeldes von θ	37
4.3	Ausschnitt aus der Messsequenz zur Bestimmung der SFD	38
4.4	Thamm-Hesse-Plot nach thermischer bzw. Wechselfeld-Entmagnetisierung an NC75-ODCB.	40
4.5	Modell zur isotropen Verteilung der leichten Achsen.	40
4.6	Typischer Verlauf des magnetischen Momentes nach verschiedenen Abkühlprozeduren	41
4.7	Ausgewählte Messungen $\mu(B, T = \text{const})$ an der Probe Fe-cluster#1	42
4.8	Idealer Superparamagnet: $\mu(B)$	42
4.9	Vektormodell für die temperaturabhängige Magnetisierung	43
4.10	Geblockte Magnetisierung: Einfluss der Parameter auf den Kurvenverlauf	44
4.11	Lage der Minima ϕ_1 und ϕ_2 aus der Energiedichteverteilung eines Stoner-Wohlfarth-Teilchens	47
4.12	Lage der Minima für $K = 100.000 \text{ J/m}^3$ und $K = 700.000 \text{ J/m}^3$	47
4.13	Zusammenhang zwischen Anisotropie und Störfeldern	48
5.1	Winkelbezeichnungen an einem Stoner-Wohlfarth-Teilchen.	50
5.2	Energiekurve eines Eindomänenteilchens im äußeren Magnetfeld	50
5.3	Zwei-Niveau-Relaxation: Magnetisches Moment mit und ohne Wechselwirkung	56
5.4	Zwei-Niveau-Relaxation: Typische Abweichung vom idealen Verhalten	57
5.5	Zwei-Niveau-Relaxation: Radiusverteilung	57
5.6	Zwei-Niveau-Relaxation: Einfluss des Radius auf die Abweichung	58
5.7	Zwei-Niveau-Relaxation: Einfluss der Anisotropie auf die Abweichung	59
5.8	Zwei-Niveau-Relaxation: Einfluss des Wechselwirkungsparameters	59
5.9	Magnetostatisches Dipolfeld	63
6.1	Abhängigkeit des magnetischen Flusses Φ_i von einem äußeren Fluss Φ_a für einen Zylinder mit weak-link	66

6.2	Spannung am SQUID in Abhängigkeit vom äußeren Fluss (rf-Anordnung)	67
6.3	Foto des SQUID-Magnetometers in der PTB (Meissner-Bau)	67
6.4	Gradiometer 2. Ordnung	68
6.5	Response-Kurve des Magnetometers (theoretische Rechnung)	70
6.6	Feldverlauf des supraleitenden Magneten nach PHFC und NHFC	71
7.1	TEM-Aufnahme von Probe B3	74
7.2	Teilchengrößenverteilung von Ferrofluid B3	74
7.3	TEM-Aufnahme von Probe NC75-ODCB	75
7.4	Teilchengrößenverteilung von Ferrofluid NC75-ODCB	75
7.5	Teilchengrößenverteilungen für die Eisen-Cluster-Proben	76
8.1	$\mu(B)$ -Messung an NC75-ODCB bei $T = 300$ K	78
8.2	Aus $\mu(B)$ -Messungen berechnete Teilchengrößenverteilung von NC75-ODCB . . .	78
8.3	Exchange-bias-Effekt an NC75-ODCB	79
8.4	NC75-ODCB, Vergleich verschiedener LTMS	81
8.5	ZFC/PHFC//FW an NC75-ODCB	82
8.6	χ_{Lab} von NC75-ODCB nach ZFC/PHFC	82
8.7	Auswertung der Maxima der Laborsuszeptibilität (NC75-ODCB, ZFC/PHFC) . . .	83
8.8	Vergleich von gemessener und kalkulierter ZFC//FW-Magnetisierung	85
8.9	NC75-ODCB: Integrale Abweichung	86
8.10	SFD von NC75-ODCB bei $T = 5$ K	87
8.11	Radienverteilung und SFD für NC75-ODCB	88
8.12	Volumenverteilung und SFD für NC75-ODCB	88
8.13	NC75-ODCB: Thamm-Hesse-Plot und SFD	89
8.14	Ergebnis zweier Methoden zur SFD-Bestimmung	89
8.15	Modell zur Berechnung des durchschnittlichen Nanokornabstandes	90
8.16	Teilchengrößenanalyse mittels $\mu(B)$ für Co100	92
8.17	Co104, Vergleich verschiedener LTMS	93
8.18	Co104, ZFC/PHFC//FW, Messungen des magnetischen Momentes	94
8.19	Co104, ZFC/PHFC//FW, Laborsuszeptibilitäten	94
8.20	Co104, ZFC/PHFC//FW, Extrapolation der magnetischen Momente μ_P	94
8.21	Co104, berechnetes ZFC//FW-Moment, 3 mT, 5 mT, 10 mT	97
8.22	Co104, berechnetes ZFC//FW-Moment, 20 mT, 50 mT, 100 mT	98
8.23	Co104, Abweichung vom idealen Zwei-Niveau-Relaxationsmodell	99
8.24	Drop-down-Effekt bei B3	99
8.25	Dimer-Bildung und ihre Folgen	100
8.26	Typischer Verlauf des magnetischen Momentes bei der MC-Simulation	102
8.27	Einfluss der Anzahl der Monte-Carlo-Schritte zwischen den Messungen	103
8.28	Einfluss der Anisotropiekonstanten bei MC-Simulationen	104
8.29	Einfluss des externen Feldes bei MC-Simulationen	105
8.30	Einfluss der Wechselwirkung bei MC-Simulationen: Tieftemperaturbereich	106
8.31	Einfluss der Wechselwirkung bei MC-Simulationen: Blocking-Temperatur	107
8.32	Fe-cluster#3, Vergleich verschiedener LTMS	111
8.33	Fe-cluster#3, Neukurven und Fits	112
8.34	Fe-cluster#3, Störfelder	112
8.35	Fe-cluster#3, Teilchengrößenverteilung und „limit“	112

8.36	Fe-cluster#1, Fits an $\mu(B)$	113
8.37	Fe-cluster#1, Fitparameter	115
B.1	Niac400: TGV	123
B.2	Niac400: Störfeld	124
B.3	Niac500: TGV	124
B.4	Niac500: Störfeld	124
B.5	Niac700: TGV	125
B.6	Co100: Störfeldbestimmung	126
B.7	Co100: $\mu(B)$ für $5 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$	126
B.8	Co100: Thermische Suszeptibilität	127
B.9	Co100: Abweichung ZFC//FW, kleine Felder	127
B.10	Co100: Abweichung ZFC//FW, große Felder	128
B.11	Co100: Integrale Abweichung	129
B.12	Co103: Störfeldbestimmung	129
B.13	Co103: Abweichung ZFC//FW, kleine Felder	130
B.14	Co103: Abweichung ZFC//FW, große Felder	131
B.15	Co103: Integrale Abweichung	132
C.1	Skizze zur Erklärung des exchange-bias-Effektes	134
C.2	Simulationsgrundlage für die Abstandsabhängigkeit von Dipolfeldern kleiner Teilchen	135
C.3	Dipolfelder in Abhängigkeit vom Abstand der Teilchen	135
D.1	Teilchengrößenverteilung mit zu kleinem Regularisierungsparameter	138
D.2	Fit bei zu klein gewähltem Regularisierungsparameter	138
D.3	Teilchengrößenverteilung mit passend gewähltem Regularisierungsparameter	139
D.4	Fit bei „passend“ gewähltem Regularisierungsparameter	140
F.1	Standard-Probendose aus PVC	147

Index

- Abbildungsverzeichnis, 148
- Abschirmstrom, 66
- Austauschwechselwirkung, 21

- Blocking-Temperatur, 27, 64
- Blocking-Verhalten, 27

- Curie-Temperatur, 21, 22

- Diamagnetismus, 15
- Dipol-Dipol-Wechselwirkung, 60

- Eindomänenteilchen, 24
- Einleitung, 5
- Elektronenmikroskop, 71
- Entmagnetisierender Faktor, 29
- Entmagnetisierung, 39
- Exchange-bias, 28

- Ferromagnet, 21
- FW, 143

- Josephson-Kontakte, 65

- Laborsuszeptibilität, 18
- Langevin-Funktion, 17
- Literaturverzeichnis, 116

- Mößbauereffekt, 28
- Magnetische Anisotropie, 22
 - Formanisotropie, 23
 - Kristallanisotropie, 23
 - Oberflächenanisotropie, 24
- Magnetisierung, spontane, 22
- Messapparaturen, 65
- Messprozeduren, 30
- Molekularfeld, 21
- Monte-Carlo-Simulation, 60
 - Wechselwirkungsenergie, 63
 - Anisotropie-Energie, 63
 - Magnetostatische Energie, 62
 - Randbedingungen, 62
 - Zufallszahlengenerator, 61

- Paramagnetismus, 16
- PHFC, 143

- Relaxation, 26
 - Brownsche, 26
 - Néelsche, 26
 - Zwei-Niveau-, 49
- rf-SQUID, 66

- Schaltfeld, 36
- Schaltfeldverteilung, 36
- SFD, 36
- Spin-Glas, 28
- spontane Magnetisierung, 22
- SQUID, 65, 143
- Störfeld, 43
- Stoner, 35
- Stoner-Wohlfarth-Teilchen, 35
- Superparamagnetismus, 17
- Suszeptibilität, 18
- Switching-field, 36
- Switching-field-distribution, 36

- Teilchenabstände, 90
- TEM, 71, 73

- Ummagnetisierungsprozesse, 25
 - Buckling, 26
 - Curling, 26
 - Homogene Rotation, 25

- weak links, 65
- Weiss'sche Molekularfeld-Theorie, 21
- Wohlfarth, 35

- ZFC, 143

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

20.02.1975

Oliver Michele
geboren in Unna
deutscher Staatsbürger
verlobt mit Melanie Backhaus

Eltern

Prof. Dr. Jürgen Werner Michele
Margot Michele, geb. Bothe

Schulbildung

1981 - 1985
1986 - 1988
1988 - 1994
09.06.1994

Grundschule in Heidmühle
Orientierungsstufe in Schortens
Cäcilien-schule Wilhelmshaven
Abitur

Zivildienst

04.07.1994 -
30.09.1995

Krankenhaus Sanderbusch

Studium

Oktober 1995

10.10.1996
02.09.1997
04.07.2000

Beginn des Studiums „Mathematik und Physik
für das Höhere Lehramt“ an der TU Braun-
schweig
Zwischenprüfung in Mathematik
Zwischenprüfung in Physik
Letzte Prüfung im Rahmen des Ersten Staatsex-
amens

Beruf

seit 01.08.2000

wissenschaftlicher Angestellter am Institut
für Metallphysik und Nukleare Festkörperphysik
der TU Braunschweig